BESTIMMUNG DES TRANSPORTVERHALTENS DES URANYLIONS IN WÄSSERIGEN SYSTEMEN ALS BEITRAG ZUR GRUNDLAGENFORSCHUNG FÜR DIE WIEDERAUFARBEITUNG VON KERNBRENNSTOFFEN

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Hellmut Bischoff
aus Tinglev / Dänemark

1978

BESTIMMUNG DES TRANSPORTVERHALTENS DES URANYLIONS IN WÄSSERIGEN SYSTEMEN ALS BEITRAG ZUR GRUNDLAGENFORSCHUNG FÜR DIE WIEDERAUFARBEITUNG VON KERNBRENNSTOFFEN

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Hellmut Bischoff
aus Tinglev/Dänemark

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof.Dr.-Ing. G. Marx
2. Gutachter: Prof.Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 30.6.1978

INHALTSVERZEICHNIS

VERZEICHNIS DER BENUTZTEN SYMBOLE

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2	THEORIE DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT	3
2.1	Die Ionenwanderung im elektrischen Feld	3
2.2	Die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit	6
2.2.1	Leitfähigkeitsgleichung für nichtassoziierte symmetrische Elektrolyte	6
2.2.2	Leitfähigkeitsgleichung für symmetrische assoziierte Elekrolyte	9
2.2.3	Moderne Leitfähigkeitsgleichungen für nichtassoziierte Elektrolyte	10
2.2.4	Moderne Leitfähigkeitsgleichungen für assoziierte Elektrolyte	13
2.3	Die Äquivalentleitfähigkeit in Elektrolytgemischen	17
2.3.1	Die Mischungsregel für nichtassoziierte Elektrolyte	17
2.3.2	Die Mischungsregel für assoziierte Elektrolyte	18
2.3.2.1	Die erste Näherungslösung der Mischungsregel für assoziierte Elektrolyte	20
2.3.2.2	Die zweite Näherungslösung der Mischungsregel für assoziierte Elektrolyte	22
3	THEORIE DER ÜBERFÜHRUNGSZAHLEN	26
3.1	Die Hittorfsche Überführungszahl	26
3.2	Die Komponentenüberführungszahl	27
3.3	Die Überführungszahl in Elektrolytgemischen	31
3.4	Die Theorie von van RYSSELBERGHE und MAC INNES	31

3.4.1	Das 'Isohydric Principle'	33
3.4.2	Das Prinzip von van RYSSELBERGHE	34
3.5	Die Methode der wandernden Grenzfläche	36
3.5.1	Das Prinzip	36
3.5.2	Der Selbststabilisierungseffekt	38
3.5.3	Die indirekte Mouving-boundary-Methode	40
3.5.4	Die Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht	41
4	DIE EIGENSCHAFTEN VON ACTINIDEN IN WÄSSERIGER LÖSUNG	43
4.1	Die Auswahl eines geeigneten Uranylsystems	44
4.2	Die Auswahl des Kontrollsystems	45
5	EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN	47
5.1	Herstellung der Lösungen	47
5.2	Herstellung der radioaktiv markierten Cobaltnitratlösung	48
5.3	Strahlenschutzmaßnahmen	49
6	APPARATIVE EINZELHEITEN	51
6.1	Die Leitfähigkeitsmeßbrücke	51
6.2	Die Leitfähigkeitsmeßzelle	51
6.3	Die Elektrolysezelle zur Messung der Überführungszahl nach der direkten MB-Methode	53
6.4	Die Elektrolysezelle zur Messung der Überführungszahl nach der indirekten MB-Methode	56
6.5	Die Apparatur zur Messung der Wanderungsgeschwindigkeit nach dem Schlieren-Patternverfahren	56
6.6	Die Apparatur zur Messung der Wanderungsgeschwindigkeit nach dem Radioisotopenverfahren	59

6.7	Der Meßstrom	61
6.8	Die Konstanthaltung der Temperatur	61
6.9	Durchführung der Überführungszahlmessungen	62
6.9.1	Das direkte MB-Verfahren	62
6.9.2	Das indirekte MB-Verfahren	63
7	DIE ZUR ANWENDUNG GELANGTEN ANALYTISCHEN VERFAHREN	64
7.1	Die Bestimmung wässeriger Uranylnitratlösungen nach MOTOJIMA und IZAWA	64
7.2.1	Die Bestimmung des Uranylnitrats durch Messung der α-Aktivität des natürlichen Urans	64
7.2.2	Die Erstellung der Eichgeraden	65
7.2.3	Die Bestimmung des Uranylnitrats	65
7.3	Die Bestimmung der Säurekonzentration	66
8	AUSWERTUNG DER LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN	70
8.1.1	Die Anwendbarkeit der FUOSS-ONSAGER-Gleichung auf unsymmetrische Elektrolyte	70
8.1.2	Das numerische Verfahren zur Auswertung moderner Leitfähigkeitstheorien	71
8.1.3	Die Berechnung von Kontrollsystemen mit Hilfe der FUOSS-ONSAGER-Gleichung	76
8.2.1	Das numerische Verfahren zur Bestimmung von Leitfähigkeiten des Standardsystems aus Daten des Mischungssystems	77
8.2.2	Die Überprüfung des Auswertverfahrens mit Hilfe der Mischungen Cobaltnitrat-Salpetersäure und Bariumchlorid-Salzsäure in Wasser	81
8.3	Die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit wässeriger Uranylnitratlösungen	84

8.4	Die Berechnung von Mischungsgrößen aus zwei gegebenen Standardgrößen	88
9	DIE AUSWERTUNG DER ÜBERFÜHRUNGSZAHL-MESSUNG	91
9.1	Die Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl nach dem direkten MB-Verfahren	91
9.2	Die Ergebnisse der Überführungszahlmessung nach der direkten MB-Methode	91
9.3	Die Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl nach dem analytischen MB-Verfahren	94
9.4	Die Ergebnisse der Überführungszahlmessung nach der analytischen MB-Methode	94
10	DIE KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER URANYLKOMPONENTENLEITFÄHIGKEIT	99
11	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	101
12	ZUSAMMENFASSUNG	106
	LITERATURVERZEICHNIS	

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE

a	Ionenparameter
b	Bjerrum-Parameter
c	analytische Äquivalentkonzentration
c_j	ionale Äquivalentkonzentration des Elektrolyten j
c_R	ionale Äquivalentkonzentration der Ionenkomponente R
DL	Dosisleistung
E	Elektrische Feldstärke
F	Faradaysche Konstante
f	Aktivitätskoeffizient
$f_\pm$	mittlerer Aktivitätskoeffizient
I	Ionenstärke
I	Stromstärke
i	Stromdichte
K_A	Assoziationskonstante
K	Kraft
m	molare analytische Konzentration
m_j	molare ionale Konzentration
$\tilde{n}_{R,i}$	Anzahl der Äquivalente von R pro Äquivalent von i
p	Äquivalentanteil eines Elektrolyten in einer gegebenen Elektrolytmischung
Q	elektrische Ladung
q	Querschnitt
T_R	Überführungszahl der Ionenkomponente R
t	Hittorfsche Überführungszahl
u_j	Beweglichkeit der Ionenart j
V	Volumen
v_j	Geschwindigkeit der Ionenart j
z_j	Ladungszahl der Ionenart j
S,E',J	Terme der modernen Leitfähigkeitsgleichungen

ε	relative Dielektrizitätskonstante
η	Viskosität des Lösungsmittels
Θ	Dissoziationsgrad
$\varkappa$	spezifische Leitfähigkeit
Λ	Äquivalentleitfähig
λ	Ionenleitfähigkeit
ν	Zerfallszahl
τ	Zeit
χ,ζ,ξ	Koeffizienten der Fuoss-Onsager-Gleichung für Elektrolytgemische

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Mit zunehmender Verwendung der Kernenergie als Energieträger ergibt sich immer dringender die Notwendigkeit, radioaktive Spaltprodukte, die durch Abbrand der Brennelemente entstanden sind und als nicht weiter verwendbarer Abfall anfallen, von den verbleibenden Actiniden zu trennen. Der Prozeß der Wiederaufarbeitung umfaßt nicht nur die Abtrennung der Spaltprodukte, sondern auch die Auftrennung der Actiniden selbst, um spaltbares Material wie Uran-235 und Plutonium-239 erneut zur Herstellung von Brennelemente verarbeiten zu können.
Als Aufarbeitungsverfahren haben sich heute ausschließlich flüssig/flüssig Extraktionen durchgesetzt, wobei der 'Purex-Prozess', der eine Mischung von Tributylphosphat und Kerosin als Extraktionsmittel verwendet, die größte Bedeutung erlangt hat. Um auch zukünftig die in immer größeren Mengen anfallenden Kernbrennstoffe verarbeiten zu können, ist eine Optimierung des Verahrens unerläßlich, wobei man sich bis heute, aufgrund des Fehlens von physikalisch-chemischer Daten bei den meisten Actiniden, empirischer Methoden bedienen muß.
Die Vorausberechnung der Effektivität einer Trennung ist nur bei genauer Kenntnis der Transportprozesse während des Extraktionsvorganges möglich. Dabei spielen das Assoziationsverhalten des Elektrolyten in den Lösungen, die Aktivitätskoeffizienten und vor allem die Ionenbeweglichkeiten eine wichtige Rolle.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Beitrag zur Behebung des großen Mangels an elektrochemischen Daten in wässerigen Transuransystemen zu leisten. Als Modellsubstanz für Transurane wurde

ein Uransalz ausgewählt, da dieses außerhalb von 'Glove-Boxen' gehandhabt werden kann und sein elektrochemisches Verhalten dem der niederen Transuranelemente, insbesondere dem des Plutoniums, ähnelt. Durch kombinierte Leitfähigkeits- und Überführungszahlmessungen wässeriger Uranylnitratlösungen soll die Konzentrationsabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit des Uranylions bestimmt werden. Über die Leitfähigkeitsmessungen lassen sich die Assoziationskonstante und die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten in wässriger Lösung ermitteln.

Die Interpretation der erhaltenen Meßwerte wird durch Hydrolyse erschwert, da sich dadurch eine Vielfalt an Teilchenarten ausbilden kann. Um die Zusammensetzung der Uranylkomponente überschaubarer zu gestalten, soll in salpetersaurer Lösung gearbeitet werden, da hiermit das Hydrolysegleichgewicht zugunsten des Uranylions verschoben wird.

Somit erfolgen die Messungen in einer Elektrolytmischung. Eine Umrechnung der erhaltenen Ergebnisse auf ein in der Praxis nicht realisierbares Standardsystem, nämlich reines, undissoziiertes Wasser, ist unerläßlich, da dadurch ein Vergleich mit anderen Ionenarten erst möglich wird.

2.0 THEORIE DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT

2.1 Die Ionenwanderung im elektrischen Feld

Befindet sich ein Ion der Sorte j und der Ladung $z_j e_o$ in einem homogenen elektrischen Feld der Feldstärke $\vec{E}$, so wirkt auf dieses eine Kraft, welche eine gleichförmig, beschleunigte Bewegung des Ions verursacht:

$$\vec{K}_j = z_j e_o \vec{E} \quad . \tag{2.1}$$

Der Wanderung des Ions wirken die Lösungsmittelteilchen entgegen, die eine Reibungskraft $\vec{R}_j$ auf das Ion ausüben. Diese Kraft ist der Geschwindigkeit $\vec{v}_j$ des Teilchens direkt proportional und wirkt der Kraft, die durch das elektrische Feld ausgeübt wird, entgegen :

$$\vec{R}_j = - k_j \vec{v}_j \quad . \tag{2.2}$$

Der Proportionalitätsfaktor k_j wird als Reibungskoeffizient bezeichnet. Im Falle des Gleichgewichts beider Kräfte, das sich innerhalb von 10^{-13}s einstellt, gilt :

$$\vec{K}_j = - \vec{R}_j = k_j \vec{v}_j \quad . \tag{2.3}$$

Aus Gl.(2.1) und Gl.(2.3) ergibt sich für die Geschwindigkeit des Teilchens :

$$\vec{v}_j = \frac{z_j e_o \vec{E}}{k_j} \quad . \tag{2.4}$$

Da die Wanderung des Ions im elektrischen Feld hier nur in Richtung der X-Achse erfolgt, sollen weiterhin nur die Beträge von Feldstärke und Geschwindigkeit berücksichtigt werden. Division durch den Betrag der Feldstärke führt zu einer Größe u_j, die als Ionenbe-

weglichkeit bezeichnet wird :

$$u_j = \frac{v_j}{E} = \frac{|z_j| e_o}{k_j} \quad . \tag{2.5}$$

Betrachtet werden soll ein Salz der Sorte A_j, das nach der folgenden Gleichung vollständig dissozieren soll :

$$\prod A_{j\nu_j} \rightleftharpoons \sum \nu_j A_j^{z_j} \quad . \tag{2.6}$$

Die Elektrolytlösung möge sich in einem zylindrischem Rohr befinden. Wird zwischen beiden Rohrenden ein elektrisches Feld angelegt, so wird in der Zeiteinheit über eine senkrecht zur Stromrichtung gedachten Fläche $\overset{*}{q}$ folgende Ladungsmenge transportiert :

$$\dot{Q} \equiv I = N_A \overset{*}{q} e_o \sum_j |z_j| m_j v_j \tag{2.7}$$

bzw.

$$I = \overset{*}{q} F \sum_j |z_j| m_j v_j \quad , \tag{2.7a}$$

wobei N_A die Avogadro'sche Zahl und F die Faradaykonstante bedeuten. Nach dem Ohmschen Gesetz läßt sich für die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ schreiben :

$$\varkappa = \frac{I}{\overset{*}{q} E} = \frac{i}{E} \quad . \tag{2.8}$$

Einsetzen von Gl.(2.7a) in Gl.(2.8) führt zu :

$$\varkappa = \frac{F}{E} \sum_i |z_j| m_j v_j \quad . \tag{2.9}$$

Unter Verwendung von Gl.(2.5) und

$$\lambda_j \equiv F u_j \tag{2.10}$$

läßt sich Gl.(2.9) wie folgt umformen :

$$\varkappa = \frac{F}{E}\sum_j c_j v_j = F\sum_j c_j u_j = \sum_j c_j \lambda_j \quad . \qquad (2.11)$$

Die Größe λ_j wird als Ionenleitfähigkeit bezeichnet. Division der spezifischen Leitfähigkeit durch die analytische Konzentration c ergibt einen Ausdruck für die Äquivalentleitfähigkeit Λ :

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{c} = \frac{\varkappa}{m n_e} = \sum_j \frac{c_j}{c} \lambda_j \quad . \qquad (2.12)$$

Dabei gilt für n_e , die elektrochemische Wertigkeit:

$$n_e = \sum_A |z_A|\, v_A = \sum_K |z_K|\, v_K \quad , \qquad (2.12a)$$

wobei jeweils über alle Kationen K bzw. Anionen A zu summieren ist.
Gl.(2.12) beschreibt allgemein die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit. In praxi sind folgende Sonderfälle von großem Interesse :

a) Es liegt ein nichtassoziierter, binärer Elektrolyt vor. Da in diesem Fall $c = c_j$ ist, gilt :

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad . \qquad (2.13)$$

b) Es liegt ein assoziierter, symmetrischer Elektrolyt vor. Hier ergibt die Anwendung von Gl.(2.12) :

$$\Lambda = \frac{c_j}{c}(\lambda_+ + \lambda_-) = \Theta(\lambda_+ + \lambda_-) \qquad (2.14)$$

bzw.

$$\Lambda = \Theta\, \Lambda_e \quad , \qquad (2.15)$$

wobei Λ_e die Äquivalentleitfähigkeit ist, die der Elektrolyt besitzen würde, wenn er völlig unassoziiert vorläge.

2.2 Die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit

2.2.1 Leitfähigkeitsgleichung für nichtassoziierte symmetrische Elektrolyte

Die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit wurde zuerst von DEBYE-HÜCKEL [1] und ONSAGER [2] für nichtassoziierte symmetrische Elektrolyte mit Hilfe der Theorie der 'Ionenwolke' beschrieben.

Befinden sich Ionen in Lösung, so umgeben sich diese mit einer Hülle an geladenen Teilchen, die eine dem Zentralion entgegengesetzte Ladung tragen. Wird ein elektrisches Feld angelegt, so müssen sich Zentralion und Ionenwolke zwangsläufig in entgegengesetzter Richtung bewegen. Vor dem wanderden Ion muß sich die Ionenwolke stets neu ausbilden, was eine bestimmte Zeit, die Relaxationszeit, erfordert. Die im Ruhezustand des Systems symmetrische Ionenwolke wird durch die Bewegung des Zentralions unsymmetisch. Es resultiert eine Rückstellkraft, die das von außen angelegte Feld um den Betrag E_{Rel} zu schwächen versucht. Nach DEBYE-HÜCKEL ergibt sich :

$$E_{Rel} = - \frac{|z_+ z_-| e_o^2}{3 \varepsilon k T} \frac{\hat{q} \varkappa}{1 + \sqrt{\hat{q}}} E \qquad (2.16)$$

mit

$$\hat{q} \equiv \frac{|z_+ z_-|}{|z_+| + |z_-|} \frac{\lambda_+^o + \lambda_-^o}{|z_+| \lambda_-^o + |z_-| \lambda_+^o} \qquad 2.17)$$

und

$$\varkappa^2 = \frac{4 \pi e_o^2 N_A}{1000 \varepsilon k T} \sum_j m_j |z_j|^2 \quad . \qquad (2.18)$$

Die Größe $\varkappa^{-1}$ hat die Dimension einer Länge und wird als Radius der Ionenwolke bezeichnet. Für den Summen-

ausdruck in Gl.(2.18) läßt sich die Ionenstärke I einführen :

$$I = 0.5 \sum_j m_j |z_j|^2 = 0.5 \sum_j c_j |z_j| \quad . \qquad (2.19)$$

Somit vereinfacht sich Gl.(2.18) zu :

$$\varkappa^2 = \frac{8 \pi e_o^2 N_A}{1000 \varepsilon k T} \, I \quad . \qquad (2.20)$$

Wie sich aus den Gln.(2.16) und (2.20) ersehen läßt, ist die durch die Relaxationszeit bedingte Rückstellkraft der Feldstärke E und der Wurzel der Ionenstärke direkt proportional. Die im Elektrolyten wandernden Ionen werden gebremst und es resultiert eine um den Relaxationseffekt verminderte Geschwindigkeit v_{rel} :

$$v_{Rel,j} = u_j^o (E - E_{Rel}) = v_j^o \left(1 + \frac{|z_+ z_-| e_o^2}{3 \varepsilon k T} \, \frac{\hat{q} \varkappa}{1 + \sqrt{\hat{q}}}\right) \quad . \qquad (2.21)$$

Neben diesem Relaxationsanteil wird die Äquivalentleitfähigkeit durch den 'elektrophoretischen Effekt' beeinflußt. Dieser vermindert die Geschwindigkeit der Ionen, da sich diese in einem viskosen Medium mit entgegenlaufenden Ionen bewegen müssen. Es resultiert eine Reibungskraft R_j, die sich nach STOKES zu :

$$R_j = - 6 \pi \eta r v_j \qquad (2.22)$$

berechnen läßt. Nach ROBINSON-STOKES[3] gilt für die Verringerung der relativen Geschwindigkeit v_{El}:

$$\Delta v_{El}^- = -(E + \Delta E) e_o \, \frac{z_+ z_- - |z_-|^2}{(z_+ + |z_-|)} \, \frac{\varkappa}{6 \pi \eta (1 + \varkappa r)} \qquad (2.23)$$

bzw. für das Kation :

$$\Delta v_{El}^{+} = -(E+\Delta E)\, e_o \frac{z_+^2 - z_+ z_-}{(z_+ + |z_-|)} \frac{\varkappa}{6\pi\eta(1+\varkappa r)} \quad . \qquad (2.24)$$

Die Gesamtgeschwindigkeit des Ions ergibt sich aus dem Relaxations- und dem elektrophoretischen Effekt :

$$v_j = v_{Rel,j} + \Delta v_{El,j} \quad . \qquad (2.25)$$

Aus den Gln.(2.21),(2.23),(2.24) und (2.25) läßt sich nach ONSAGER[2] eine Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit eines symmetrischen Elektrolyten erhalten :

$$\Lambda_e = \lambda_+ + \lambda_- = \Lambda^\circ - S\sqrt{I} = \Lambda^\circ - (S_1\Lambda^\circ + S_2)\sqrt{I} \quad . \qquad (2.26)$$

Diese Gleichung wird als Debye-Hückel-Onsager-Grenzgesetz bezeichnet. Der Relaxationsterm S_1 und der elektrophoretische Term S_2 ergeben sich zu :

$$S_1 = \left(\frac{8\pi N_A}{1000}\right)^{1/2} \frac{e_o^3 |z_+ z_-|}{3(\varepsilon kT)^{3/2}} \frac{\hat{q}}{(1+\sqrt{\hat{q}})} \qquad (2.27)$$

und

$$S_2 = \left(\frac{8\pi N_A}{1000}\right)^{1/2} \frac{e_o^2 F(z_+ + |z_-|)}{\sqrt{\varepsilon kT}\; 6\pi\eta} \quad . \qquad (2.28)$$

Diese Gleichungen gelten ausschließlich für symmetrische Elektrolyte. Anstelle der Ionenstärke kann nach

$$I = \frac{(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2)}{2}\, m = B\, m \qquad (2.29)$$

mit

$$B = \frac{(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2)}{2} \qquad (2.30)$$

die molare analytische Konzentration m in Gl.(2.26) eingeführt werden. Es ergibt sich :

$$\Lambda_e = \Lambda^\circ - (S_1\sqrt{B}\,\Lambda^\circ + S_2\sqrt{B})\sqrt{m} \qquad (2.31)$$

bzw.

$$\Lambda_e = \Lambda^\circ - (\overset{*}{S}_1\Lambda^\circ + \overset{*}{S}_2)\sqrt{m} \quad . \qquad (2.31a)$$

2.2.2 Leitfähigkeitsgleichung für symmetrische, assoziierte Elektrolyte

Der Fall eines nichtassoziierten Elektrolyten ist in praxi nur sehr selten erfüllt. Es ist daher außerordentlich wichtig, das Leitfähigkeitsverhalten eines symmetr. assoziierten Elektrolyten beschreiben zu können. Nach den Gln.(2.15) und (2.31) ergibt sich :

$$\theta\Lambda_e = \Lambda = \theta(\Lambda^\circ - S\sqrt{I}) = \theta(\Lambda^\circ - \overset{*}{S}\sqrt{\theta m}) \qquad (2.32)$$

bzw. für symmetrische Elektrolyte :

$$\Lambda = \theta(\Lambda^\circ - \overset{*}{S}\sqrt{m_j}) \quad . \qquad (2.33)$$

2.2.3 Moderne Leitfähigkeitsgleichungen für nicht-assoziierte Elektrolyte

Mit Ausnahme einiger Grenzgesetze[51], gelten die modernen Leitfähigkeitsgleichungen nur für symmetrische Elektrolyte. Sie werden allgemein in den beiden Formen :

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - \Lambda_I(m, \Lambda^{\circ}, r, \varepsilon, T) - \Lambda_{II}(m, r, \varepsilon, \eta, T) \qquad (2.34)$$

oder linearisiert :

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - S\sqrt{I} + E' I \cdot \ln I + J_1 I + J_{3/2} I^{3/2} \qquad (2.35)$$

geschrieben. Ebenso wie in der DHO-Theorie wird die Leitfähigkeit durch den Relaxationsanteil Λ_I und den elektrophoretischen Anteil Λ_{II} gehemmt. Die Linearisierung der Gl.(2.34) führt zu einer Gleichung der Form Gl.(2.35), wobei alle Koeffizienten S, E', J_1 und $J_{3/2}$ Anteile des Relaxations- und elektrophoretischen Terms enthalten. Während die Koeffizienten des S-, J_1- und $J_{3/2}$-Terms aus Kap.2.2.1 und Tab.(1) ersichtlich sind, ergeben sich die Konstanten des E'-Terms zu :

$$E' = E_1' \Lambda^{\circ} - E_2' \quad , \qquad (2.36)$$

$$E_1' = \frac{\pi e_o^6 (z_+ |z_-|)^2 N_A}{3000 (\varepsilon k T)^3} \quad , \qquad (2.37)$$

$$E_2' = \frac{z_+ |z_-| S_2}{16} \sqrt{\frac{8 \pi N_A}{1000 (\varepsilon k T)^3}}\, e_o^3 \quad . \qquad (2.38)$$

Die Vielfalt der in Tab.(1) aufgeführten Terme resultiert aus der zugrunde liegenden Paarverteilungsfunktion, aus Näherungen bei der Berechnung des Potentials des j-Ions und den gewählten Randbedingungen.

Tabelle: 1

Die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = \Lambda^\circ - S\sqrt{I} + E' I \cdot \ln I + J_1 I - J_{3/2} I^{3/2}$

Term	Fuoss-Onsager	Pitts/Fernández-Prini/ Prue	Fuoss-Hsia/ Fernández-Prini	Fuoss/Justice
$S = S_1 \Lambda^\circ + S_2$	siehe Kapitel 2.2.1			
E'	$E' = E_1' \Lambda^\circ - E_2'$ E_1' und E_2' wie in Kapitel 2.2.3			$E' = E_1' \Lambda^\circ - 2E_2'$
$J_1 = \sigma_1 \Lambda^\circ + \sigma_2$	$\sigma_1 = 2E_1' \left[\frac{2b^2+2b-1}{b^3} + 0.9074 + \ln \frac{\varkappa a}{\sqrt{I}} \right]$	$\sigma_1 = 2E_1' \left[\frac{2}{b} + 1.7718 + \ln \frac{\varkappa a}{\sqrt{I}} \right]$	σ_1 entspricht Fuoss-Onsager	
	$\sigma_2 = S_1 S_2 + E_2' \left[\frac{44}{3b} - 2.0340 - 2 \ln \frac{\varkappa a}{\sqrt{I}} \right]$	$\sigma_2 = E_2' \left[\frac{16}{b} + 0.02774 - 2 \ln \frac{\varkappa a}{\sqrt{I}} \right]$	$\sigma_2 = S_1 S_2 + E_2' \left[\frac{44}{3b} - 1.5337 - 2 \ln \frac{\varkappa a}{\sqrt{I}} \right]$	$\sigma_2 = E_2' \left[\frac{35}{3b} + \frac{2}{b^2} - 2.0689 - 4 \ln \frac{\varkappa a}{\sqrt{I}} \right]$

Fortsetzung der Tabelle 1

Term	Fuoss - Onsager	Pitts/Fernández-Prini/ Prue	Fuoss - Hsia/ Fernández-Prini	Fuoss/Justice
$J_{3/2}=\sigma_3\Lambda^\circ+\sigma_4$	$\sigma_3=\frac{\sqrt{2}}{24}\left(\frac{\varkappa r}{\sqrt{I}}\right)^3\left[1.0776\,b^2-\right.$ $\left.-2b-1\right]$	$\sigma_3=4\frac{\varkappa r}{\sqrt{I}}E_1'\left[\frac{1.2929}{b}+\right.$ $\left.+1.5732\right]$	$\sigma_3=\frac{\varkappa r}{\sqrt{I}}E_1'\left[0.6094+\frac{4.4748}{b}+\frac{3.8284}{b^2}\right]$	
	$\sigma_4=S_2\frac{(\varkappa r)^2}{I}$	$\sigma_4=16\frac{\varkappa r}{\sqrt{I}}E_2'\left[\frac{1}{b}+\right.$ $\left.+0.07828\right]$	$\sigma_4=\frac{\varkappa r}{\sqrt{I}}E_2'\left[\frac{16.3906}{b}-\frac{4}{3b^2}+\right.$ $\left.+1.1262-1.2923\,b\right]+$ $+\frac{\varkappa r}{\sqrt{I}}S_1S_2-E_2'\frac{S_2}{\Lambda^\circ}\times$ $\times\left[\frac{4}{3b}-2.2194\right]$	$\sigma_4=\frac{\varkappa r}{\sqrt{I}}E_2'\left[\frac{34}{3b}-\right.$ $\left.-1.3693\right]$

Eine Leitfähigkeitsgleichung in der Form der Gl.(2.35) wurde zuerst von FUOSS-ONSAGER[4] aufgestellt. Während der S- und E'-Term von Λ abhängen, ist der J -Term zusätzlich eine Funktion des Abstandsparameter r. In der Fuoss-Onsager-Theorie wird r = a gesetzt. Die Größe a symbolisiert den Abstand, auf den sich zwei nackte Ionen aufgrund ihrer räumlichen Abmessungen maximal nähern können.
Während die ursprüngliche Form der Fuoss-Onsager-Gleichung nur den J_1 -Term enthält, wurde von PITTS[5] erstmals ein $J_{3/2}$ -Term angegeben, dessen Gleichung von FERNANDEZ-PRINI und PRUE[6] linearisiert wurde. Später führte FUOSS[7] ebenfalls einen $J_{3/2}$ -Term ein.

Eine Revision der Theorie des Relaxationsfeldes durch FUOSS-HSIA[8] führt zu einer Gleichung, die in der linearisierten Form in der Tab.(1) als FUOSS-HSIA/FERNANDEZ-PRINI-Gleichung geführt wird.
Die Überprüfung des elektrophoretischen Terms durch JUSTICE[9,10] ergab eine Neuberechnung des E'-Termes.

2.2.4 Moderne Leitfähigkeitsgleichungen für assoziierte Elektrolyte

Um die obengenannten Leitfähigkeitsgleichungen auch auf assoziierte, symmetrische Elektrolyte anwenden zu können, muß das Massenwirkungsgesetz eingeführt werden. Es gilt allgemein :

$$K_A = \frac{(1-\Theta)\,m}{(\nu_+\Theta m)^{\nu_+}(\nu_-\Theta m)^{\nu_-}} \cdot \frac{f_u}{f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-}} \qquad (2.39)$$

In dieser Gleichung bedeutet K_A die Assoziationskonstante und f_j, f_u symbolisieren die Aktivitätskoeffizienten für das freie Ion j bzw. den nichtassoziierten Anteil des Elektrolyten f_u.

Wird nun der mittlere Aktivitätskoeffizient $f_\pm$

$$f_\pm^\nu = f^{\nu_+} \cdot f^{\nu_-} \tag{2.40}$$

sowie folgende Größen eingeführt :

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \quad , \tag{2.41}$$

$$\nu_\pm^\nu = \nu_+^{\nu_+} \; \nu_-^{\nu_-} \quad , \tag{2.41a}$$

so läßt sich Gl.(2.39) vereinfachen. Mit $f_u = 1$ ergibt sich :

$$K_A = \frac{(1-\theta)}{\theta^\nu \nu_\pm^\nu m^{\nu-1} f_\pm^\nu} \tag{2.42}$$

bzw.

$$\theta = 1 - K_A \theta^\nu \nu_\pm^\nu \; m^{\nu-1} \; f_\pm^\nu \quad . \tag{2.43}$$

Einsetzen von Gl.(2.43) in die Gl.(2.15) führt zu :

$$\Lambda = \Lambda_e - K_A \Lambda_e \; \theta^\nu \nu_\pm^\nu m^{\nu-1} f_\pm^\nu \quad . \tag{2.44}$$

Für Λ_e lassen sich die modernen Leitfähigkeitsgleichungen für symmetrische, nichtassoziierende Elektrolyte des vorangehenden Kapitels einsetzen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß nur freie Ionen zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen, ergibt sich die Leitfähigkeitsgleichung für symmetrische, assoziierte Elektrolyte zu :

$$\Lambda = \Lambda^\circ - \overset{*}{S} \sqrt{m_j} + \overset{*}{E}' m_j \cdot \ln(B m_j) + \overset{*}{J}_1 m_j - \overset{*}{J}_{3/2} m_j^{3/2} - K_A \Lambda \; m_j^{\nu-1} (\nu_\pm f_\pm)^\nu \quad . \tag{2.45}$$

Diese Gleichung läßt sich wie folgt umformen zu :

$$\Lambda = \frac{\Lambda^{\circ} - \overset{*}{S}\sqrt{m_j} + \overset{*}{E}' m_j \ln(B m_j) + \overset{*}{J}_1 m_j - \overset{*}{J}_{3/2}\, m_j^{3/2}}{(1 + K_A m_j^{\nu - 1} \nu_{\pm}^{\nu} f_{\pm}^{\nu})} \qquad (2.46)$$

bzw.

$$\Lambda = \Theta\,(\Lambda^{\circ} - \overset{*}{S}\sqrt{m_j} + \overset{*}{E}' m_j \ln(B m_j) + \overset{*}{J}_1 m_j - \overset{*}{J}_{3/2} m_j^{3/2}) \quad . \qquad (2.47)$$

Die Anwendung der modernen Leitfähigkeitsgleichungen kann speziell bei der Fuoss-Onsager- Gleichung von 1959 zu negativen Assoziationskonstanten führen[11] , die physikalisch sinnlos sind. Die Ursache hierfür dürfte in der Vernachlässigung des $J_{3/2}$-Terms zu finden sein.
Bei Elektrolyten mit kleiner Assoziationskonstante zeigen sich oft Leitfähigkeitsgleichung und Aktivitätskoeffizient als inkompatibel,und das Ergebnis der Assoziationskonstante hängt von der verwendeten Gleichung für den Aktivitätskoeffizienten ab. Bei der Verwendung von Gl.(2.47) sollte die Bedingung :

$$r(J_1) = r(J_{3/2}) = r(f_{\pm}) \qquad (2.48)$$

erfüllt sein. Es ist einleuchtend, daß die Verwendung der Gleichung für den Aktivitätskoeffizienten aus dem DHO- Grenzgesetz mit:

$$-\ln f_{\pm} \equiv \vartheta = \frac{|z_+ z_-|\, e_o^2}{2\,\varepsilon\, k\, T}\, \varkappa \qquad (2.49)$$

wenig sinnvoll ist, da hier Ionen als punktförmige Ladungen mit r = 0 angenommen werden. Für nichtassoziierte Elektrolyte kann die Verwendung des r- Parameters eine vernünftige Lösung sein. Die Gleichung für den Aktivitätskoeffizienten lautet nach STOKES[12]:

$$-\ln f_{\pm} = \vartheta(1+\varkappa r)^{-1} \quad . \tag{2.50}$$

Wird nach BJERRUM[13] die Anzahl gegensinnig geladener Ionen eines symmetrischen Elektrolyten in einer Kugelschale mit der konstanten Dicke Δr im Abstand r von einem Zentralion gegen diesen Abstand graphisch dargestellt, so ergibt sich ein Minimum mit :

$$r_{min} \equiv q = \frac{|z_+ z_-| e_o^2}{2 \varepsilon k T} \quad . \tag{2.51}$$

Nach BJERRUM gelten Ionenpaare mit r<q als assoziiert und tragen somit nicht zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Fordert man wie JUCTICE für einen assoziierten Elektrolyten, daß r = q ist, so gilt für den Aktivitätskoeffizienten :

$$-\ln f_{\pm} = \vartheta(1+\vartheta)^{-1} \tag{2.52}$$

mit

$$\vartheta = \frac{a b \varkappa}{2} = q\varkappa \quad , \tag{2.53}$$

q ergibt sich nach BJERRUM unter Berücksichtigung der obengenannten Bedingung zu :

$$q = \frac{ab}{2} \quad . \tag{2.54}$$

Die Auswertungen der im Arbeitskreis durchgeführten Messungen im Butanolsystem[14,15] sowie im Äthanol[16] konnten den Ansatz nach JUCTICE voll bestätigen. Es ergab sich jeweils :

$$q(J_1) \approx q(J_{3/2}) \approx q(f_{\pm}) \quad .$$

2.3 Die Äquivalentleitfähigkeit in Elektrolytgemischen

2.3.1 Die Mischungsregel für nichtassoziierte Elektrolyte[17]

Für die spezifische Leitfähigkeit einer Elektrolytmischung gilt allgemein Gl.(2.11) :

$$\varkappa = \sum_j \lambda_j c_j$$

Wird das Mischungssystem auf nur zwei nichtassoziierte binäre Elektrolyte (I und II) beschränkt, so ergibt sich die spezifische Leitfähigkeit zu :

$$\varkappa = \lambda_{I,1} c_{I,1} + \lambda_{I,2} c_{I,2} + \lambda_{II,1} c_{II,1} + \lambda_{II,2} c_{II,2} \,. \qquad (2.62)$$

Aus dem vorliegenden Sonderfall mit $c_{I,1} = c_{I,2} = c_I$ und $c_{II,1} = c_{II,2} = c_{II}$ folgt :

$$\varkappa = (\lambda_{I,1} + \lambda_{I,2}) c_I + (\lambda_{II,1} + \lambda_{II,2}) c_{II} \,. \qquad (2.63)$$

Einsetzen von Gl.(2.13) führt zu :

$$\varkappa = \Lambda_I^e c_I + \Lambda_{II}^e c_{II} \,. \qquad (2.64)$$

Division durch die analytische Gesamtkonzentration $c_{ges} = c_I + c_{II}$ ergibt :

$$\frac{\varkappa}{c_{ges}} \equiv \Lambda_{ges} = \Lambda_I^e \frac{c_I}{c_{ges}} + \Lambda_{II}^e \frac{c_{II}}{c_{ges}} \,, \qquad (2.65)$$

$$\Lambda_{ges} = \Lambda_I^e p_I + \Lambda_{II}^e p_{II} \,. \qquad (2.66)$$

Hierbei ist Gl.(2.66) als "Mischungsregel" in die Literatur eingegangen. Λ_{ges} ist die Gesamtäquivalentleitfähigkeit der Mischung und stellt das Ergebnis einer Verknüpfung der beiden Binärsysteme I und II zu einem quaternären System dar. Im Falle eines gemeinsamen Anions oder Kations ergibt sich ein ternäres System.

Für die Quotienten der analytischen Äquivalentkonzentrationen p_I und p_{II} gilt :

$$p_I + p_{II} = \frac{c_I}{c_{ges}} + \frac{c_{II}}{c_{ges}} = \frac{c_I + c_{II}}{c_{ges}} = 1 \quad . \qquad (2.67)$$

Folglich sind beide Äquivalentleitfähigkeiten Λ^e_I und Λ^e_{II} als Funktion von c_{ges} aufzufassen.

2.3.2 Die Mischungsregel für assoziierte Elektrolyte

Experimentell zeigt sich, daß wässrige Lösungen von Alkalihalogeniden der Mischungsregel weitgehend entsprechen. Bei anderen Elektrolytgemischen werden jedoch erhebliche Abweichungen von der Regel beobachtet. Das dürfte daran liegen, daß nichtassoziierte Elektrolyte in praxi nur selten gegeben sind. Es soll daher im vorliegenden Fall versucht werden, die Ionenassoziation in der Rechnung zu berücksichtigen.
Für die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung, die zwei binäre, assoziierte, einstufig dissoziierende Elektrolyte enthält, läßt sich nach Gl.(2.16) schreiben :

$$\varkappa = \lambda_{I,1} c_I \Theta_I + \lambda_{I,2} c_I \Theta_I + \lambda_{II,1} c_{II} \Theta_{II} + \lambda_{II,2} c_{II} \Theta_{II} \quad . \qquad (2.68)$$

Unter Berücksichtigung der getroffenen Voraussetzung ergibt sich :

$$\varkappa = (\lambda_{I,1} + \lambda_{I,2}) c_I \Theta_I + (\lambda_{II,1} + \lambda_{II,2}) c_{II} \Theta_{II} \qquad (2.69)$$

bzw.

$$\varkappa = \Lambda^e_I c_I \Theta_I + \Lambda^e_{II} c_{II} \Theta_{II} \quad . \qquad (2.70)$$

Division durch c_{ges} unter Verwendung von Gl.(2.67) führt zu :

$$\frac{\varkappa}{c_{ges}} \equiv \Lambda_{ges} = \Lambda_I^e \Theta_I p_I + \Lambda_{II}^e \Theta_{II} p_{II} \qquad (2.71)$$

und

$$\Lambda_{ges} = \Lambda_I p_I + \Lambda_{II} p_{II} \quad . \qquad (2.72)$$

Gl.(2.71), die für binäre, assoziierte, einstufig dissoziierende Elektrolyte gilt, unterscheidet sich von Gl.(2.6) lediglich durch die Θ - Werte.

Die elektrische Leitfähigkeit in einem Elektrolyten wird bekanntlich ausschließlich durch freie Ladungsträger, die Ionen, verursacht. Als Mittelwert der von den Elektrolyten I und II in der Mischung erzeugten Dissoziationsanteile soll Θ_{ges} aufgefasst werden. Es gilt :

$$\Theta_{ges} \equiv \Theta_I p_I + \Theta_{II} p_{II} \quad . \qquad (2.73)$$

Danach ergibt sich die gesamte ionale Konzentration der Elektrolytmischung zu :

$$c_{ges} \Theta_{ges} = c_I \Theta_I + c_{II} \Theta_{II} \quad . \qquad (2.74)$$

Die Anwendung von Gl.(2.73) auf Gl.(2.71) ergibt :

$$\Lambda_{ges} = \Lambda_I^e (\Theta_{ges} - \Theta_{II} p_{II}) + \Lambda_{II}^e (\Theta_{ges} - \Theta_I p_I) \quad .$$

$$\Lambda_{ges} = \Lambda_I^e \Theta_{ges} - \Lambda_I^e \Theta_{II} p_{II} + \Lambda_{II}^e \Theta_{ges} - \Lambda_{II}^e \Theta_I p_I \quad ,$$

$$\Lambda_{ges} = \overset{*}{\Lambda}_I + \overset{*}{\Lambda}_{II} \quad , \qquad (2.75)$$

wobei hier der Index " * " den Anteil der Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten I bzw. II an der Gesamt-

leitfähigkeit symbolisieren soll. Für die beiden Äquivalentleitfähigkeitsanteile ($\overset{*}{\Lambda}_I$) und ($\overset{*}{\Lambda}_{II}$) ergeben sich folgende Ausdrücke :

$$\overset{*}{\Lambda}_I = \bar{\Lambda}_I - \Lambda^e_I \theta_{II} p_{II} \quad , \tag{2.76}$$

$$\overset{*}{\Lambda}_{II} = \bar{\Lambda}_{II} - \Lambda^e_{II} \theta_I p_I \tag{2.77}$$

mit

$$\bar{\Lambda}_I = \Lambda^e_I \theta_{ges} \quad , \tag{2.78}$$

$$\bar{\Lambda}_{II} = \Lambda^e_{II} \theta_{ges} \quad . \tag{2.79}$$

In einem Elektrolytgemisch bilden sich zwischen den verschiedenen Ionenarten unterschiedliche Ion-Ion-Wechselwirkungskräfte aus. Sie beeinflussen sowohl das Massenwirkungsgesetz als auch die Aktivitätskoeffizienten der in der Mischung vorkommenden Teilchenarten. Die in diesem Kapitel auftretenden Mischungsgrößen sind daher mit den Werten für das jeweilige Reinsystem nicht identisch. Aufgrund der Komplexizität eines Mischungssystems können exakte Angaben über die in diesem Kapitel formulierten Mischungsgrößen nicht gemacht werden, da zur Zeit keine abgesicherte Leitfähigkeitstheorie zur Verfügung steht, die auf den gegebenen Fall angewendet werden könnte. Es soll daher durch zwei Näherungslösungen versucht werden, sich den Gegebenheiten der Mischung anzupassen.

2.3.2.1 Die erste Näherungslösung der Mischungsregel für assoziierte Elektrolyte[56]

Als erste Näherungslösung soll folgende Annahme gelten :

In einer Elektrolytmischung, bestehend aus zwei assoziierten, einstufig dissoziierenden, binären Elektrolyten, möge jeder Elektrolyt ein unabhängiges Assoziationsverhalten zeigen und hinsichtlich interionischer Wechselwirkungen völlig substituierbar sein.

In dieser Definition des Elektrolytverhaltens der Mischung lassen die Unabhängigkeit und die Substituierbarkeit zwei unterschiedliche Interpretationen des Assoziationsverhaltens zu:

a) Wird zu einem gegebenen Elektrolyten I mit der ionalen Konzentration $c_I \Theta_I$ ein Elektrolyt II gegeben, so wird sich, bei unabhängiger Assoziation, das Produkt $c_I \Theta_I$ trotz Zugabe an Elektrolyt II nicht ändern.

b) Das Substitutionsprinzip fordert die völlige Vertauschbarkeit der beiden Elektrolyte. Die Anwendung dieses Prinzips führt zu einer ionalen Konzentration, die dem Elektrolyten I im Reinsystem bei der analytischen Konzentration c_{ges} entsprechen würde.

Welche der beiden Interpretationen zweckmäßigerweise numerisch Anwendung findet, richtet sich nach den Eigenschaften des gegebenen Mischungssystems. Da nach den Gln.(2.73) und (2.80) mit dem Mittelwert der beiden Dissoziationsanteile des Elektrolyten I und II gerechnet wird, erweist sich für den Fall, daß die Mischung aus zwei sehr ähnlichen Elektrolyten besteht, das Substitutionsprinzip als vorteilhaft. Enthält die Mischung jedoch zwei sehr unterschiedliche Elektrolyte, so ist das Prinzip der Unabhängigkeit wesentlich günstiger.

Unter der Voraussetzung der oben genannten Definition des Mischungsverhaltens kann jetzt an Stelle der Mischungsgrößen für Θ_I und Θ_{II} der Wert für das entsprechende Reinsystem eingesetzt werden.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit in der Mischung kann durch die Fuoss-Onsager-Gleichung beschrieben werden :

$$\tilde{\Lambda}_I = \Theta_{ges}\left[\Lambda_I^\circ - \overset{*}{S}_I\sqrt{\Theta_{ges}m_{ges}} + \overset{*}{E}_I\Theta_{ges}m_{ges}\times\right. \tag{2.80}$$

$$\left.\times\ln(B\,\Theta_{ges}m_{ges}) + \overset{*}{J}_I\Theta_{ges}m_{ges}\right]$$

bzw.

$$\tilde{\Lambda}_{II} = \Theta_{ges}\left[\Lambda_{II}^\circ - \overset{*}{S}_{II}\sqrt{\Theta_{ges}m_{ges}} + \overset{*}{E}_{II}\Theta_{ges}m_{ges}\times\right. \tag{2.81}$$

$$\left.\times\ln(B\,\Theta_{ges}m_{ges}) + \overset{*}{J}_{II}\Theta_{II}m_{ges}\right] .$$

2.3.2.2 Die zweite Näherungslösung der Mischungsregel für assoziierte Elektrolyte

In Kap. 2.3.2.1 wurde das Assoziationsverhalten der beiden Elektrolyte in der Mischung berücksichtigt. Gleichzeitig wurde aber in den Termen der Leitfähigkeitsgleichung Gl(2.80) eine völlige Substituierbarkeit der beiden Mischungsanteile vorausgesetzt. Dieses muß zwangsläufig zu einem Fehler führen, da sämtliche Terme der Fuoss-Onsager-Gleichung nach Gl.(2.80) eine Funktion von λ_j° sind. Es soll daher versucht werden, die interionischen Wechselwirkungen zwischen Ionen verschiedener Art durch eine weitere Näherungslösung in Rechnung zu setzen.
Betrachten wir Ionen in einer Elektrolytlösung, so wird z.B. ein Kation im zeitlichen Mittel vorzugsweise mit Anionen umgeben sein. Die Anion-Anion- bzw. Kation-Kation-Wechselwirkungskräfte werden bei geringen Konzentrationen vergleichsweise gering sein. Mit zunehmender Konzentration werden die Ion-Ion-Abstände zwangsläufig kleiner und die Kräfte, die zwischen gleichgeladenen auftreten, nehmen anteilmäßig zu. Dabei ist es sicherlich nicht gleichgültig, ob die interionischen Wechselwirkungen

zwischen Teilchen gleichen Ladungsvorzeichens von Ionen der gleichen oder unterschiedlicher Art hervorgerufen werden, da sich letztere in ihrem elektrochemischen Verhalten sehr stark unterscheiden können.

Bei der nun folgenden Betrachtung gehen wir zunächst von einer Elektrolytlösung aus, die nur einen einzigen Elektrolyten enthalten möge. Die Anwendung des Debye-Hückelschen-Grenzgesetzes Gl.(2.26) ergibt:

$$\Lambda_I = \Lambda_I^\circ - S_I\sqrt{I} \quad . \tag{2.82}$$

Wird die Ionenstärke, die hier mit I bezeichnet werden soll, durch Zugabe an Elektrolyt I erhöht, so gilt :

$$\Lambda_I - |\Delta\Lambda_I| = \Lambda_I^\circ - S_I\sqrt{I+|\Delta I|} \quad . \tag{2.83}$$

Die Differenz von Gl.(2.82) und Gl.(2.83) ergibt sich zu :

$$|\Delta\Lambda_I| = S_I\sqrt{I+|\Delta I|} - S_I\sqrt{I} \tag{2.84}$$

bzw.

$$\frac{S_I\sqrt{I} + |\Delta\Lambda_I|}{S_I\sqrt{I+|\Delta I|}} = 1 \quad . \tag{2.85}$$

Wird nun an Stelle der Zugabe von Elektrolyt I der Elektrolyt II hinzugefügt, so resultiert daraus eine Änderung der Äquivalentleitfähigkeit $\Delta\Lambda_{II}$. Es gilt :

$$\frac{S_I\sqrt{I} + |\Delta\Lambda_{II}|}{S_I\sqrt{I+|\Delta I|}} = X_I \neq 1 \quad . \tag{2.86}$$

Im Gegensatz zu Gl.(2.85) ist hier der Quotient ungleich eins, da diese Gleichung bereits eine Näherungslösung

darstellt. Anstelle von $\Delta\Lambda_{II}$ und des im Nenner stehenden S-Termes für das Reinsystem, müßten hier die entsprechenden, aber leider nicht zugänglichen Mischungsgrößen verwendet werden. Die Anwendung von Gl. (2.84) auf den Elektrolyten II ergibt mit Hilfe der Gl.(2.86) einen Ausdruck für χ_I :

$$\frac{S_{II}\sqrt{I+|\Delta I|} - S_{II}\sqrt{I} + S_I\sqrt{I}}{S_I\sqrt{I+|\Delta I|}} = \chi_I \qquad (2.87)$$

bzw.

$$S_{II}(\sqrt{I+|\Delta I|} - \sqrt{I}) + S_I\sqrt{I} = \chi_I S_I\sqrt{I+|\Delta I|} \quad (2.88)$$

Wird analog dieser Betrachtung der E' - Term der Fuoss-Onsager-Gleichung mit einbezogen, so ergibt sich allgemein die Leitfähigkeitsdifferenz $|\Delta\Lambda^E|$ zu :

$$|\Delta\Lambda^E| = S(\sqrt{I+|\Delta I|} - \sqrt{I}) + E'I\cdot\ln I - E'(I+|\Delta I|)\cdot\ln(I+|\Delta I|) \quad (2.89)$$

Die Anwendung dieser Gleichung auf das System I und anschließende Umformung analog der Gln.(2.83-2.86) ergibt ξ_I :

$$\frac{S_I\sqrt{I} - E'_I I\cdot\ln I + |\Delta\Lambda^E_{II}|}{S_I\sqrt{I+|\Delta I|} - E'_I(I+|\Delta I|)\cdot\ln(I+|\Delta I|)} = \xi_I \qquad (2.90)$$

bzw. mit den Gln.(2.88, 2.89)für das System II :

$$\chi_I S_I\sqrt{I+|\Delta I|} + E'_{II}\left[I\cdot\ln I - (I+|\Delta I|)\cdot\ln(I+|\Delta I|)\right] - E'_I I\cdot\ln I = \qquad (2.91)$$

$$= \xi_I(S_I\sqrt{I+|\Delta I|} - E'_I(I+|\Delta I|)\cdot\ln(I+|\Delta I|))$$

Die abschließende Einbeziehung des J_1 -Termes führt zu einem $|\Delta\Lambda^J|$ von :

$$|\Delta\Lambda^J| = S(\sqrt{I+|\Delta I|} - \sqrt{I}) + E'\left[I\cdot\ln I - (I+|\Delta I|)\cdot\ln(I+|\Delta I|)\right] + \\ + J\,I - J(I+|\Delta I|) \quad . \tag{2.92}$$

Für die Elektrolytmischung resultiert dann ein ζ_I von :

$$\frac{S_I\sqrt{I} - E'_I\,I\cdot\ln I - J_I\,I + |\Delta\Lambda^J_{II}|}{S_I\sqrt{I+|\Delta I|} - E'_I(I+|\Delta I|)\cdot\ln(I+|\Delta I|) - J_I(I+|\Delta I|)} = \zeta_I \tag{2.93}$$

bzw.

$$\xi_I(S_I\sqrt{I+|\Delta I|} - E'_I(I+|\Delta I|)\cdot\ln(I+|\Delta I|)) - J_{II}|\Delta I| - J_I\,I = \\ = \zeta_I(S_I\sqrt{I+|\Delta I|} - E'_I(I+|\Delta I|)\cdot\ln(I+|\Delta I|) - \\ - J_I(I+|\Delta I|)) \tag{2.94}$$

Mit Hilfe von Gl.(2.94) läßt sich die Konzentrationsabhängigkeit der FUOSS-ONSAGER-Gleichung für Elektrolytgemische wie folgt schreiben :

$$\tilde{\Lambda}_I = \Theta_{ges}(\Lambda^\circ_I - \zeta_I(S_I\sqrt{I_s} - E'_I I_s\cdot\ln I_s - J_I I_s)) \quad . \tag{2.95}$$

In dieser Gleichung steht I_s für $I+|\Delta I|$. Analoge Betrachtungen für den Elektrolyten II ergeben :

$$\tilde{\Lambda}_{II} = \Theta_{ges}(\Lambda^\circ_{II} - \zeta_{II}(S_{II}\sqrt{I_s} - E'_{II} I_s\cdot\ln I_s - J_{II} I_s)) \quad . \tag{2.96}$$

3.0 THEORIE DER ÜBERFÜHRUNGSZAHLEN

3.1 Die Hittorfsche Überführungszahl

Als Hittorfsche Überführungszahl t_j der Ionenart j bezeichnet man das Verhältnis der von der Ionensorte j transportierten Ladungen Q_j zur gesamten überführten Ladungsmenge Q in der Zeiteinheit dt :

$$t_j = \frac{\dot{Q}_j}{\dot{Q}} = \frac{I_j}{I} \quad . \tag{3.1}$$

Aus den Gleichungen (2.7-2.16) ergibt sich für t_j :

$$t_j = \frac{\lambda_j c_j}{\varkappa} = \frac{\lambda_j c_j}{\sum \lambda_j c_j} \quad . \tag{3.2}$$

Liegt ein einziger Elektrolyt in der Lösung vor, so vereinfacht sich Gl.(3.2) zu :

$$t_j = \frac{\lambda_j c_j}{\Lambda c} \tag{3.3}$$

und geht für den Fall eines nicht assoziierten Elektrolyten ($c_j = c$) in

$$t_j = \frac{\lambda_j}{\Lambda} \tag{3.4}$$

über. Summation von Gl.(3.2) über alle Ionensorten führt zu :

$$\sum t_j = \frac{\sum \lambda_j c_j}{\varkappa} = 1 \quad . \tag{3.5}$$

3.2 Die Komponentenüberführungszahl

Bei der Hittorfschen Überführungszahl wurde die Anzahl der Ladungen betrachtet, die von der Ionenart j über eine senkrecht zur Feldrichtung gedachten Ebene transportiert wurde. Bilden sich in der Lösung jedoch Assoziate oder findet Hydrolyse oder Komplexbildung statt, so können sich diese neu gebildeten Teilchen am Transport von Ladungen beteiligen. Damit wird aber der Begriff der Hittorfschen Überführungszahl hinfällig, da hier nur das Verhalten des j-Ions in Rechnung gesetzt wird. Die Möglichkeit, daß sich unter bestimmten Voraussetzungen die Wanderungsrichtung eines Ions umkehren kann[18] ist nach der Hittorfschen Betrachtungsweise unerklärlich.
Es wurde daher in Analogie zu Hittorfs Theorie die Komponentenüberführungszahl eingeführt[19]. Hierbei wird der Ladungstransport von Ionenkomponenten übernommen. Unter diesen wird ein ionenbildender Bestandteil des Elektrolyten verstanden, gleichgültig, ob dieser real in der Lösung existiert oder nicht.
Als Ionenkomponente wird stets der kleinste im Elektrolyten vorkommende Baustein gewählt, da sich aus diesem dann alle weiteren, in der Lösung existierenden Ionenarten aufbauen lassen. Für die Komponentenüberführungszahl läßt sich schreiben :

$$T_R = \frac{I_R}{I} \qquad (3.6)$$

I_R wird als Komponentenstrom bezeichnet. Er wird durch die Komponente R, die in i Teilchenarten vorliegen möge, hervorgerufen. Der analytische Ausdruck für den Strom I_R, der durch den Transport von Ladungen durch die Komponente in der i-Form über eine senkrecht zur Stromrichtung und ruhend im Bezug zum Lösungsmittel gedachten Ebene bedingt ist, ergibt sich zu :

$$I_R = \frac{z_R}{|z_R|} F \overset{*}{q} \sum_{i=1}^{N} c_i \tilde{n}_{R,i} v_i \qquad (3.7)$$

Der Quotient $z_R/|z_R|$ gibt die Richtung des Transportes der Komponente an, und $\tilde{n}_{R,i}$ berücksichtigt die Anzahl der Äquivalente der Komponente pro Äquivalent der Teilchenzahl i. Gleichung (3.6) soll mit der Äquivalentkonzentration c_R der Komponente erweitert werden :

$$I_R = \frac{z_R}{|z_R|} F \overset{*}{q} c_R \sum_{i=1}^{N} \frac{c_i}{c_R} \tilde{n}_{R,i} v_i \qquad (3.8)$$

Der Ausdruck $c_i/c_R \tilde{n}_{R,i} = P_{R,i}$ stellt die Wahrscheinlichkeit dar, die Komponente R in der i-Form anzutreffen. Für die Geschwindigkeit der Komponente gilt folglich :

$$v_R \equiv \frac{z_R}{|z_R|} \sum_{j=1}^{N} \frac{c_j}{c_R} n_{R,i} v_i = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_{j=1}^{N} P_{R,i} v_i \qquad (3.9)$$

Somit vereinfacht sich Gl.(3.8) zu :

$$I_R = F \overset{*}{q} c_R v_R \qquad (3.10)$$

Wird berücksichtigt, daß bei der Wanderung des Ions j ungeladene Teilchen in der Solvathülle mitgeführt werden können, so läßt sich v_R in zwei Anteile spalten :

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|} \left[\sum_{j=1}^{N} \frac{c_j}{c_R} \tilde{n}_{R,j} v_j \frac{z_j}{|z_j|} + \sum_{u=1}^{S} \frac{c_u}{c_R} \tilde{n}_{R,u} v_u \right] \qquad (3.11)$$

bzw.

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|} \left[\sum_{j=1}^{N} P_{R,j} v_j \frac{z_j}{|z_j|} + \sum_{u=1}^{S} P_{R,j} v_u \right] \qquad (3.12)$$

Der Quotient $z_j/|z_j|$ beschreibt die Wanderungsrichtung des j-Ions. Die Geschwindigkeit von v_u ergibt sich als

Mittelwert der Geschwindigkeit der Ionen j, die Teilchen der Sorte u transportieren :

$$v_u = \sum_{j=1}^{N} P_{u,j}\, v_{u,j} \frac{z_{u,j}}{|z_{u,j}|} \qquad (3.13)$$

In Gl.(3.13) bedeutet $z_{u,j}$ die Ladung des Zentralions j und $v_{u,j}$ seine Geschwindigkeit. Für Gl.(3.11) läßt sich schreiben :

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|}\left[\sum_{j=1}^{N} P_{R,j}\, v_j \frac{z_j}{|z_j|} + \sum_{u=1}^{S} P_{R,u} \sum_{j=1}^{N} P_{u,j}\, v_{u,j} \frac{z_{u,j}}{|z_{u,j}|}\right] \qquad (3.14)$$

Division durch die elektrische Feldstärke E und Multiplikation mit der Faraday'schen Konstanten F ergibt die Leitfähigkeit der Ionenkomponente λ_R :

$$\lambda_R = \frac{z_R}{|z_R|}\left[\sum_{j=1}^{N} P_{R,j}\, \lambda_j \frac{z_j}{|z_j|} + \sum_{u=1}^{S} P_{R,u} \sum_{j=1}^{N} P_{u,j}\, \lambda_{u,j} \frac{z_{u,j}}{|z_{u,j}|}\right] \qquad (3.15)$$

$$\lambda_R = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_{i=1}^{N} P_{R,i}\, \lambda_i \qquad (3.16)$$

Werden in Gl.(3.2) anstelle der ionalen Größen die Komponentengrößen eingesetzt, so ergibt sich für die Komponentenüberführungszahl T_R :

$$T_R = \frac{c_R\, \lambda_R}{\varkappa} \qquad (3.17)$$

Für den Sonderfall, daß im Lösungsmittel nur ein Elektrolyt vorliegt, gilt :

$$T_R = \frac{\lambda_R\, c_R}{\Lambda\, c} \qquad (3.17a)$$

und, wenn $c_R = c$ ist, folgt :

$$T_R = \frac{\lambda_R}{\Lambda} \qquad (3.17b)$$

Einsetzen von Gl.(3.15) in Gl.(3.16) ergibt schließlich :

$$T_R = \frac{z_R}{|z_R|} \frac{c_R \sum P_{R,i} \lambda_i}{\varkappa} = \frac{z_R}{|z_R|} \frac{c_R \sum c_i c_R^i \lambda_i}{\varkappa} \qquad (3.18)$$

Wird Ionenassoziation, Hydrolyse und Komplexbildung ausgeschlossen, so wird mit $n_{R,i} = n_{R,j} = 1$, $z_R = z_i = z_j$ und $\lambda_i = \lambda_j$. In diesem Fall sind $T_R = t_j$ und Hittorfsche- als auch die Komponentenüberführungszahl stimmen überein.

3.3 Die Überführungszahl in Elektrolytgemischen

Wird in einer wässerigen Elektrolytlösung, in der sich mehr als zwei Komponentenarten befinden, ein elektrisches Feld erzeugt, so werden sich die Komponentenarten mit einer spezifischen Komponentengeschwindigkeit bewegen. Da die Geschwindigkeiten unterschiedlicher Komponentenarten zwangsläufig verschieden sind, muß nach einer gewissen Zeit in einem willkürlich gewählten Volumenelement die Konzentration der schnelleren Komponente abnehmen, wenn letztere nicht künstlich konstant gehalten werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Grenzschicht nach dem 'mouving-boundary'-Verfahren zwischen einer salpetersauren Uranyl- und einer Indikatorlösung erzeugt werden, wobei die Wasserstoffionenkonzentration, die in diesem Falle gleich der Wasserstoffkomponente zu setzen ist, konstant gehalten werden soll. Da Wasserstoffionen mit Sicherheit wesentlich schneller als Uranylionen wandern, müssen diese die Grenzfläche zwischen Actinid- und Indikatorion überschreiten. Es stellt sich zunächst die Frage, ob sich unter diesen Umständen eine scharfe Phasengrenze zwischen beiden Lösungen ausbilden kann. Weiterhin sind dann natürlich die Konzentrationsverhältnisse an der Grenzschicht von großem Interesse.

3.4 Die Theorie von van RYSSELBERGHE und MAC INNES

Eine Theorie, die die Konzentrationsabhängigkeiten der Überführungszahlen in Elektrolytgemischen beschreibt, wurde von MAC INNES[20] und von van RYSSELBERGHE[21,22] für wässerige Lösungen von Alkalihalogeniden in Wasser beschrieben.

Betrachtet werden soll ein Mischungsystem, das aus zwei binären, einstufig dissoziierenden Elektrolyten I und II besteht. Unter der Voraussetzung, daß der Solvathüllentransport vernachlässigt wird, lassen sich nach den Gln.(3.17) und (2.16) für die beiden Elektrolyte I und II folgende Gleichungen aufstellen :

$$\Theta_I \lambda_{I,1} = \Lambda_I T_{I,1} \tag{3.20}$$

$$\Theta_{II} \lambda_{II,1} = \Lambda_{II} T_{II,1} \tag{3.21}$$

$$\Theta_I \lambda_{I,2} = \Lambda_I T_{I,2} \tag{3.22}$$

$$\Theta_{II} \lambda_{II,2} = \Lambda_{II} T_{II,2} \tag{3.23}$$

$$T_{I,1} + T_{I,2} = 1 \tag{3.24}$$

$$T_{II,1} + T_{II,2} = 1 \tag{3.25}$$

Diese Gleichungen gelten ausschließlich für die beiden Reinsysteme. Bei gemeinsamen Anion oder Kation ergeben sich für die Komponentenüberführungszahlen im Mischungssytem :

$$\tilde{T}_1 + \tilde{T}_2 + \tilde{T}_3 = 1 \tag{3.26}$$

Die Indizierung mit dem Symbol "~" soll hier eine Mischungsgröße kennzeichnen.

3.4.1 Das "Isohydric Principle"

Geht man von der von MAC INNES aufgestellten Hypothese des sogenannten "isohydric principle" aus, die besagt, daß die Dissoziationsgrade beider Salze und die Ionenbeweglichkeiten sowohl im Mischungs- als auch im Reinsystem bei gleicher Konzentration gleich sein sollen, was bedeutet, daß das Substitutionsprinzip gelten muß

$$\tilde{\lambda}_1 = \lambda_{I,1} \; ; \; \tilde{\lambda}_3 = \lambda_{I,2} \tag{3.27}$$

$$\tilde{\lambda}_2 = \lambda_{II,1} \; ; \; \tilde{\lambda}_3 = \lambda_{II,2} \tag{3.28}$$

so ergibt die Erweiterung der Gl.(3.17) mit c_{ges} unter Berücksichtigung von Gl.(3.15) :

$$\bar{T}_1 = \frac{\Theta_I \lambda_{I,1} c_I c_{ges}}{\varkappa_{ges} c_{ges}} \tag{3.29}$$

Für die Bestimmung von $\varkappa$ hat die Summierung über alle in der Mischung vorhandenen Ionensorten zu erfolgen, so daß anstelle von $\varkappa$, $\varkappa_{ges}$ zu setzen ist. Mit Hilfe von Gl.(2.71) ergibt sich :

$$\tilde{T}_1 = \frac{\Theta_I \lambda_{I,1} p_I}{\Lambda_{ges}} = \frac{\Theta_I \lambda_{I,1} p_I}{p_I \Theta_I \Lambda_I^e + (1-p_I)\Theta_{II} \Lambda_{II}^e} \tag{3.30}$$

Einsetzen von Gl.(3.20) führt unter Berücksichtigung von Gl.(2.71):

$$\tilde{T}_1 = \frac{p_I \Lambda_I T_{I,1}}{p_I \Lambda_I - (1-p_I)\Lambda_{II}} \tag{3.31}$$

3.4.2 Das Prinzip von van RYSSELBERGHE

Erwartungsgemäß zeigt es sich in der Praxis, daß das "isohydic-principle" in vielen Fällen nicht erfüllt ist[23,24]. Aus diesem Grunde wurden die Voraussetzungen zur Lösung des Problems von van RYSSELBERGHE neu formuliert. Sein Prinzip lautet :

Bei gleicher Teilchenzahl mögen die Ionenbeweglichkeiten in Mischungs- und Reinsystem einander proportional sein, d.h. :

$$\frac{\tilde{\lambda}_1}{\tilde{\lambda}_3} = \frac{\lambda_{I,1}}{\lambda_{I,2}} = \frac{T_{I,1}}{T_{I,2}} \qquad (3.32)$$

bzw.

$$\frac{\tilde{\lambda}_2}{\tilde{\lambda}_3} = \frac{\lambda_{II,1}}{\lambda_{II,2}} = \frac{T_{II,1}}{T_{II,2}} \qquad (3.33)$$

Um einen Ausdruck für die Überführungszahl in der Elektrolytmischung zu erhalten, müssen jetzt in Gl.(3.30) die entsprechenden Mischungsgrößen eingesetzt werden. Unter Verwendung der Gln.(2.71), (2.13) und (3.30) ergibt sich :

$$\tilde{T}_1 = \frac{\tilde{\Theta}_I p_I \tilde{\lambda}_1}{\tilde{\Theta}_I p_I(\tilde{\lambda}_1+\tilde{\lambda}_3) + \tilde{\Theta}_{II} p_{II}(\tilde{\lambda}_2+\tilde{\lambda}_3)} \qquad (3.34)$$

Mit Hilfe von Gl.(3.32) ergibt sich unter Erweiterung mit $\tilde{\lambda}_3$:

$$\tilde{T}_1 = \frac{\tilde{\Theta}_I p_I \tilde{\lambda}_1/\tilde{\lambda}_3}{\tilde{\Theta}_I p_I(1+\tilde{\lambda}_1/\tilde{\lambda}_3) + \tilde{\Theta}_{II}(1-p_I)(1+\tilde{\lambda}_2/\tilde{\lambda}_3)} \qquad (3.35)$$

bzw.

$$\tilde{T}_1 = \frac{\tilde{\Theta}_I p_I T_{I,1}/T_{I,2}}{\tilde{\Theta}_I p_I(1+T_{I,1}/T_{I,2}) + \tilde{\Theta}_{II}(1-p_I)(1+T_{II,1}/T_{II,2})} \qquad (3.36)$$

Entsprechend Gl.(3.36) läßt sich ein Ausdruck für T_2 ableiten, der dann unter Verwendung von Gl.(3.36) eine Berechnung von T_3 nach Gl.(3.26) erlaubt. Die Gl.(3.36) stellt eine Verknüpfung zwischen Rein- und Mischungssystem dar.

3.5 Die Methode der wandernden Grenzfläche

3.5.1 Das Prinzip

Zwei Elektrolytlösungen I und II, die ein gemeinsames Anion oder Kation besitzen sollen, werden in einem zylindrischen Rohr mit dem Durchmesser d überschichtet. Es bildet sich zwischen den beiden Lösungen eine Phasengrenze aus, die unter dem Einfluß eines von außen angelegten elektrischen Feldes zu wandern beginnt und in der Zeit τ die Strecke s zurücklegt. Dabei werden Ladungen über eine als ruhend im Bezug zum Lösungsmittel angenommene Fläche q transportiert. Haben

$$cV = qsc \tag{3.37}$$

Äquivalente einer Ionenkomponente die Fläche q überschritten, so sind $I\tau$ Ladungen transportiert worden und es resultiert ein Strom I. Bei einer Ladungsmenge von einem Faraday F sind dann T_R Äquivalente der Ionenkomponente über die Bezugsebene gewandert :

$$\frac{F}{I\tau} = \frac{T_R}{cV} \tag{3.38}$$

bzw.

$$T_R = \frac{cVF}{I\tau} = \frac{cqsF}{I\tau} = \frac{cv_{\pm}F}{i} \tag{3.39}$$

Diese Gleichung erlaubt es, Überführungszahlen der Ionenkomponente aus den Größen V,c und I zu berechnen, die aus Messungen direkt zugänglich sind. Es ist dabei allerdings zu beachten, das Meßfehler, die durch die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels und durch Prozesse in den Elektrodenräumen bedingt sind, keine

Berücksichtigung finden. Der Messung direkt zugänglich ist nur der Gesamtstrom I_g , der sich additiv aus dem vom Elektrolyten hervorgerufenen Strom I_E und dem vom Lösungsmittel bedingten Strom I_o zusammensetzt. Die in den Elektrodenräumen stattfindenden Prozesse können mit Volumenänderungen ΔV verbunden sein, die die Grenzschicht zusätzlich in positiver oder negativer Richtung verschieben können.
Somit kann Gl.(3.39) wie folgt korrigiert werden :

$$T_R = \frac{(V+\Delta V)Fc}{(I_g - I_o)\tau} = \frac{(1+\Delta V/V)FVc}{(1-I_o/I_g)\tau} = \frac{(T_R)_{beob}}{(1-I_o/I_g)} + \frac{(T_R)_{beob}\Delta V}{(1-I_o/I_g)V} \qquad (3.40)$$

wobei für $(T_R)_{beob}$:

$$(T_R)_{beob} = \frac{cVF}{I_g\tau} \qquad (3.41)$$

zusetzen ist. Werden die durch Elektrodenprozesse bedingten Volumenänderungen auf ein Faraday bezogen und dafür ΔV_R geschrieben, so ergibt sich mit $I_o/I_g = \varkappa^o/\varkappa_g$, wobei $\varkappa^o$ die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels und $\varkappa_g$ die der Lösung ist, folgender Ausdruck:

$$c\,\Delta V_R = \frac{T_R\,\Delta V}{V(1+\Delta V/V)} = \frac{(T_R)_{beob}\Delta V}{(1-\varkappa^o/\varkappa_g)V} \qquad (3.42)$$

Einsetzen in Gl.(3.40) führt zu :

$$T_R = T_R^{korr} = \frac{(T_R)_{beob}}{(1-\varkappa^o/\varkappa_g)} + c\,\Delta V_R \qquad (3.43)$$

3.5.2 Der Selbststabilisierungseffekt

Voraussetzung zur Ausbildung einer scharfen Grenzschicht zwischen zwei Elektrolyten während der Ionenwanderung im elektrischen Feld ist, daß sich die Komponenten I und II an der Grenzfläche gleich schnell bewegen:

$$v_I = v_{II} \tag{3.44}$$

bzw.

$$u_I E_I = u_{II} E_{II} \tag{3.45}$$

Gilt für die Beweglichkeit der Indikatorkomponente :

$$u_{II} < u_I \tag{3.46}$$

so folgt für die Feldstärke in beiden Lösungen :

$$E_{II} > E_I \tag{3.47}$$

Dieser Feldstärkesprung an der Grenzschicht bewirkt, daß hinter die Grenzschicht gelangte Ionen der Sorte I durch die höhere Feldstärke E_{II} beschleunigt und somit in Lösung I befördert werden. Das entsprechend Umgekehrte gilt vice versa.
Wird auf Gl.(3.45) das Ohm'sche Gesetz angewendet, so gilt :

$$\frac{u_{II} |_g \left(1 - \frac{\varkappa^o_{II}}{\varkappa^o_{g,II}}\right)}{\varkappa_{II}} = \frac{u_I |_g \left(1 - \frac{\varkappa^o_I}{\varkappa^o_{g,I}}\right)}{\varkappa_I} \tag{3.48}$$

Mit $\varkappa = \Lambda c$ und $u = \lambda / F$ folgt :

$$\frac{\lambda_{II}\left(1-\frac{\varkappa^{o}_{II}}{\varkappa_{g,II}}\right)}{\Lambda_{II}\,c_{II}} = \frac{\lambda_{I}\left(1-\frac{\varkappa^{o}_{I}}{\varkappa_{g,I}}\right)}{\Lambda_{I}\,c_{I}} \qquad (3.49)$$

Unter Verwendung von Gl.(3.17) ergibt sich die Kohlrausch'sche Bedingung :

$$\frac{T_{II}\left(1-\frac{\varkappa^{o}_{II}}{\varkappa_{g,II}}\right)}{T_{I}\left(1-\frac{\varkappa^{o}_{I}}{\varkappa_{g,I}}\right)} = \frac{(T_{II})_{beob}}{(T_{I})_{beob}} = \frac{c_{II}}{c_{I}} \qquad (3.50)$$

die Auskunft über die sich an der Grenzschicht einstellenden Konzentrationsverhältnisse gibt.

Neben den durch den Feldstärkesprung hervorgerufenen stabilisierenden 'Restoring effect' , müssen die Lösungen stets in der Weise überschichtet werden, daß sich der Elektrolyt mit der höheren Dichte unterhalb der Grenzschicht befindet, da sonst auf Grund der Schwerkraft eine Vermischung der beiden Lösungen stattfindet. Die Art und Weise wie überschichtet werden muß bestimmt das sogenannte 'aufsteigende- bzw. absteigende Verfahren'.

3.5.3 Die indirekte Mouving-boundary-Methode

Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung einer Überführungszahlmessung nach der direkten MB-Methode ist ein geeignetes Indikatorion, das sich in der nachlaufenden Lösung befindet und eine geringere Komponentenbeweglichkeit, als die zu ermittelnde Ionenkomponente, besitzt. Aufgrund der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Ionenarten bereitet die Suche nach einem möglichen Indikator oft keine Schwierigkeiten.

Die Actiniden bilden durch Hydrolyse neben Wasserstoffionen, die eine sehr hohe Ionenbeweglichkeit besitzen und somit überwiegend am Transportgeschehen beteiligt sind, eine Actinidenkomponente aus, die im elektrischen Feld eine nur sehr geringe Wanderungsgeschwindigkeit besitzt. Die kleine Komponentenbeweglichkeit sowie das hohe Komplexbildungsvermögen der Actiniden können die Auswahl eines geeigneten Indikatorions derart erschweren, daß sich als Alternativlösung das indirekte MB-Verfahren anbietet. Hier wandert die zu bestimmende Ionenkomponente hinter der Grenzschicht, so daß die Wahl eines geeigneten Indikators zum Teil erleichtert wird. Dafür muß aber die Konzentration der nachlaufenden Lösung auf analytischem Wege bestimmt werden, was in der Regel zu einem Genauigkeitsverlust führt. Die Komponentenüberführungszahl kann anschließend nach Gl.(3.41) berechnet werden.

3.5.4 Die Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht

Ebenso wichtig wie die Wahl eines geeigneten Indikatorions, ist die exakte Bstimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht. In der Literatur sind sowohl optische- , elektrische- sowie das Radioisotopenverfahren zur Ermittlung eines Grenzschichtdurchganges beschrieben worden.

a) Optische Verfahren

Werden zwei Lösungen überschichtet, die sich hinsichtlich ihrer Färbung unterscheiden, so kann die Vermessung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht zweckmäßigerweise mit Hilfe eines Fernrohres mit Fadenkreuz erfolgen. Die Position der Grenzfläche kann an einer Meßspindel mit Millimeterskala abgelesen werden. Dieses Meßverfahren wird im Rahmen dieser Arbeit angewendet.

Sind beide Lösungen farblos, so kann der Dichteunterschied an der Phasengrenze zur Lokalisierung der Grenzschicht herangezogen werden. Ein paralleler Lichtstrahl wird im Bereich der Phasengrenze zum dichteren Medium gebrochen. Eine derartige Meßanordnung wird in Kap. 6.5 beschrieben.

b) Elektrische Verfahren

Die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht kann durch Leitfähigkeitsmessungen erfolgen[25] . Dazu werden in einem zylindrischem Glasrohr jeweils zwei einander gegenüberstehende Elektroden an mehreren Meßpunkten eingeschmolzen. Wandert die Grenzschicht an einem Elektrodenpaar vorbei, so läßt sich an einer geeigneten Meßbrücke eine Leitfähigkeitsänderung registrieren.

In neuerer Zeit ist versucht worden, den Grenzschichtdurchgang mit Hilfe des Hall-Effektes[26] zu vermessen.

c) Das Radioisotopenverfahren

Eine der beiden Lösungen wird mit Hilfe eines radioaktiven Isotops markiert und der Durchgang der Grenzschicht mit Hilfe eines Detektors registriert. Dabei wird die Wahl eines geeigneten Nachweisdetektrors durch die Eigenschaften der emittierten radioaktiven Strahlung bestimmt. Es konnte gezeigt werden[27-29], daß eine Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit mit Hilfe von β- bzw. ($\beta + \gamma$)- strahlenden Leitisotopen durchgeführt werden kann. Die untere Grenze der Maximalenergie der verwendeten β-Strahlung muß mindestens 1.5 MeV betragen und der γ-Anteil darf 20% nicht überschreiten. Später gelang es, eine Meßapparatur für γ- Strahlung zu entwickeln[30,31,19]. Es wurden γ- Szintillationsdetektoren verwendet, deren Natriumjodidkristall ganz bestimmte Abmessungen besitzen mußte, um eine gute Ausblendung zu erreichen. Das Radioisotopenverfahren wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt und wird in Kap. 6.6 beschrieben.

4.0 DIE EIGENSCHAFTEN VON ACTINIDEN IN WÄSSRIGER LÖSUNG

Zur Gruppe der Actiniden gehören die natürlich vorkommenden Elemente Actinium, Thorium, Protactinium und Uran, sowie eine Reihe künstlicher Elemente, die Transurane. Alle diese Elemente sind radioaktiv und zerfallen unter Aussendung von α-Strahlung.
Die Actiniden kommen in den Oxidationsstufen +2 bis +7 vor, wobei die 3-wertige Stufe von den schwereren Transuranen bevorzugt wird. Einige Vertreter dieser Elemente wie Uran, Neptunium, Plutonium und Americium vermögen stabile Oxoionen vom Typ MO_2^{2+} zu bilden, deren Stabilität mit steigender Ordnungszahl stark abnimmt.
Die Chemie der Actiniden in wässriger Lösung ist kompliziert, da diese Elemente gemäß ihrer Elktronenkonfiguration[32] starke Komplexbildner sind und kationische, neutrale und anionische Spezies zu bilden vermögen. Durch Hydrolyse bilden sich zahlreiche Assoziate, deren Stabilitätskonstanten meistens unbekannt sind. Die oft sehr hohe spezifische α-Aktivität bewirkt eine radiolytische Zersetzung des Wassers, wobei gebildetes Wasserstoffperoxid höhere Oxidationsstufen zu reduzieren vermag. Die Redoxpotentiale der entstehenden Reduktionsprodukte liegen oft so nah beieinander, das mehrere Wertigkeitsstufen gleichzeitig in der Elektrolytlösung vorliegen können. Durch diesen Sachverhalt kann eine wässrige Lösung außerordentlich viele Teilchenarten enthalten.
In der vorliegenden Arbeit sollte nach einem Weg gesucht werden, der es gestattet, trotz der Komplexität solcher Systeme, Ionenbeweglichkeiten zu ermitteln. Die Messungen wurden mit Uran durchgeführt, da es aufgrund seiner langen Halbwertszeit eine geringe

spezifische Aktivität und niedrige Radiotoxizität besitzt und somit außerhalb von Glove-Boxen gehandhabt werden kann.

4.1 Die Auswahl eines geeigneten Uranylsystems

Für die Bestimmung der Ionenbeweglichkeit des Uranylions in wässriger Lösung ist es wichtig, daß sich der Elektrolyt hinsichtlich seines Oxidationszustandes möglichst stabil verhält und die Neigung zur Bildung von Komplexen mit dem Anion möglichst gering ist.

Diese Anforderungen werden weitgehenst vom Uranylperchlorat und dem Uranylnitrat erfüllt. Während die Existenz von Perchloratokomplexen erfahrungsgemäß unwahrscheinlich ist, sind Nitratokomplexe[33] erst in 6m Salpetersäure bekannt.
Beide Salze unterliegen in wässriger Lösung der Hydrolyse und bilden neben freier Säure Uranylhydroxokomplexe[34] :

$$UO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons UO_2OH^+ + H^+ \qquad K_1 = (2 \pm 1)\cdot 10^{-6} \qquad (4.1)$$

$$2UO_2^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_2(OH)_2^{2+} + 2H^+ \qquad K_2 = (1.6 \pm 0.1)\cdot 10^{-6} \qquad (4.2)$$

$$3UO_2^{2+} + 5H_2O \rightleftharpoons (UO_2)_3(OH)_5^+ + 5H^+ \qquad K_3 = (6 \pm 1)\cdot 10^{-17} \quad . \qquad (4.3)$$

Obwohl die Stabilitätskonstanten recht klein sind, würden die Leitfähigkeits- und Überführungszahlergebnisse dieser beiden Salze durch die sehr hohe Ionenbeweglichkeit des Wasserstoffions merklich verfälscht. Die Hydrolyse führt nicht nur zu einer sehr komplexen Uranylkomponente, sondern bewirkt durch

die Reaktion des Uranylions mit Wasser die Ausbildung einer Lösungsmittelkomponente, die hier als Wasserstoffkomponente bezeichnet werden soll. Wässrige Lösungen dieser beiden Salze lassen sich somit als eine Mischung zweier Komponentensysteme auffassen.

Wenn die Hydrolyse gemäß den Reaktionen (4.1) bis (4.3) nicht zu verhindern ist, so läßt sich das Hydrolysegleichgewicht durch Zugabe an Säure derart verändern, daß eine Verschiebung zu Gunsten des freien Uranylions stattfindet. Dadurch werden Aussagen über die Beweglichkeit dieses Ions möglich.
Bei der Auswahl der beiden Uranylsalze wurde dem Nitrat gegenüber dem Perchlorat der Vorrang gegeben, da ersteres bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen anfällt und die Kenntnis neuer elektrochemischer Daten zur Optimierung des Purex-Prozesses beitragen können. Abgesehen von der Hydrolyse unterliegt das Nitrat in verdünnter salpetersaurer Lösung keiner weiteren Komplexbildung.

4.2 Die Auswahl des Kontrollsystems

Die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit in Elektrolytgemischen wurde in den Kapiteln 2.3.2.1 und 2.3.2.2 unter Verwendung der vollständigen Fuoss-Onsager-Gleichung vom Jahre 1959 für symmetische Elektrolyte hergeleitet. Die Anwendung dieser Gleichungen auf unsymmetrische Elektrolyte führt zwangsläufig bei der Interpretation der erhaltenen Ergebnisse zu Unsicherheiten, wenn nicht ein elektrochemisch bekanntes System als Kontrollsystem mitvermessen und ausgewertet wird.
Als Kontrollsysteme boten sich folgende Kombinationen an :

a) Cobaltnitrat - Salpetersäure - Wasser
und
b) Bariumchlorid - Salzsäure - Wasser .
Die genauen Leitfähigkeitsdaten dieser Salze für das Standartsystem reines Wasser, können der Literatur[42,44] entnommen werden.

5.0 EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN

5.1 Herstellung der Lösungen

Zur Durchführung der Arbeit wurden folgende Lösungen benötigt :

a) Salpetersaure Uranylnitratlösungen
b) Salpetersaure Cobaltnitratlösungen
c) Salzsaure Bariumchloridlösungen
d) Salpetersaure N-Tetrapropylammoniumjodidlösungen

Zur Herstellung der Lösungen wurden Salze der Fa.Merck (a-c) und der Fa. Fluka (d) verwendet. Das gewünschte Salz wurde auf einer Analysenwaage auf ±0.00005g eingewogen, in einen 1l Meßkolben überführt und mit verdünnter Säure zur Marke aufgefüllt.
Bedingt durch Hydrolyse, war im Falle der Lösung a mit einer Änderung der Wasserstoffionenkonzentration im Laufe der Herstellung zu rechnen. Die Säurekonzentrationen dieser Lösungen wurden daher mit einer speziellen Glaselektrode, die für Elektrolyte mit hohem Fremdionenanteil geeignet ist, bestimmt(Typ: 54291, Fa. Ingold,Frankfurt/Main). Als Anzeigeeinheit wurde ein pH-Meter mit einer Ablesegenauigkeit von ±0.005 pH- Einheiten gewählt(Fa. Knick,Berlin,Typ 350).

Bei der Herstellung einiger Uranylnitratlösungen wurde anstelle der Säurezugabe mit reinem Wasser aufgefüllt. Es ist klar, daß sich dadurch die Zusammensetzung der Uranylkomponente ändern muß. Die relativ kleinen Stabilitätskonstanten(siehe Kap.4.1) lassen aber hoffen, daß sich die Änderungen der Zusammensetzung der Uranylkomponente auf die Leitfähigkeiten kaum auswirken werden.

5.2 Herstellung der radioaktiv markierten Cobaltnitratlösung

Inaktives Cobaltnitrat wurden auf einer Analysenwaage eingewogen und in einem 1l Meßkolben mit Salpetersäure p.a. zur Marke aufgefüllt. Trägerfreies ^{60}Co in der Chloridform (Radiochemical Centre Amersham) wurden in konzentrierter Salpetersäure mehrmals aufgenommen und im Trockenschrank bei 90°C mehrmals zur Trockene eingedampft. Der so erhaltene Rückstand an aktivem Cobaltnitrat, der massemäßig bedeutungslos ist, wurde mit Hilfe einer inaktiven, salpetersauren Cobaltnitratlösung in einen 1l Meßkolben überführt. Anschliessend wurde mit der gleichen inaktiven Lösung zur Marke aufgefüllt.

5.3 Strahlenschutzmaßnahmen

Bei der Herstellung der radioaktiv markierten Lösungen wurde von einer $1.84\ 10^{8}$ Bq starken, trägerfreien Co-60 Lösung ausgegangen. Bei einer Dosisleistungskonstanten von $K_\gamma = 2.62\ 10^{-2}(C\ kg^{-1}s^{-1}cm^{2}\ Bq)$ für beide γ-Quanten ergibt sich im Abstand von d=0.5m von der Strahlenquelle nach :

$$Dl° = K_\gamma \frac{A}{r^2} \qquad (5.1)$$

eine Dosisleistung von $o.116(mC\ kg^{-1}s^{-1}) = 0.112(mGy\ s^{-1})$, bzw. in 20 cm Entfernung $0.75(mGy\ s^{-1})$. Da die maximal zulässige Dosisleistung für Personen der Kategorie A[35] für eine Ganzkörperbestrahlung $4.17\ 10^{-4}(mJ\ kg^{-1}\ s^{-1})$ bzw. $4.17\ 10^{-4}(mSi\ s^{-1})$ und für Hände und Füße $4.17\ 10^{-3}(mSi\ s^{-1})$ beträgt, war im vorliegenden Fall bei einem Qualitätsfaktor von Q=1 für die γ-Strahlung, die Strahlenbelastung zu hoch, und es mußte hinter einer Bleiabschirmung gearbeitet werden.

Wie die folgende Rechnung zeigt, erwies sich eine 5cm starke Bleiwand als voll ausreichend. Mit einem Massenschwächungskoeffizienten von $\hat{\eta} = 0.058(cm^2g^{-1})$ und einem Flächengewicht des Bleis von $\hat{d} = 55.98(g\ cm^{-2})$ ergibt sich bei einem 'Built-up'-Faktor B von 2.0 nach:

$$Dl = Dl° e^{-\hat{\eta}\hat{d}} B(\hat{\eta}\hat{d}) \qquad (5.2)$$

bei einer Entfernung von 0.5m und 20cm hinter der Bleiwand eine Dosisleisung von $3.5\ 10^{-4}(mSi\ s^{-1})$ und $2.2\ 10^{-3}(mSi\ s^{-1})$. Wie man sieht, wird bei einer täglichen Aufenthaltsdauer von etwa 15 min, die maximal zulässige Dosis in keinem Fall erreicht.

Zur Herstellung der Meßlösungen wurden aliquote Teile der Ausgangslösung abgenommen, so daß diese eine Aktivität von maximal 1.1 MBq besaßen. Für eine Entfernung von 0.5m errechnet sich nach Gl.5.1 eine Dosisleistung von 0.66(μGy s^{-1}). Strahlenschutzmaßnahmen sind hier aufgrund der geringen Strahlendosis nicht erforderlich.

6.0 APPARATIVE EINZELHEITEN

6.1 Die Leitfähigkeitsmeßbrücke

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit in den Systemen Uranylnitrat-Salpetersäure, Cobaltnitrat-Salpetersäure und Bariumchlorid-Salzsäure erfolgte mit einer automatisch abgleichenden Präzisionsmeßbrücke mit digitaler Anzeige (Fa. Wayne Kerr,Typ B 331 Mk II). Bei der Verwendung des intern eingebauten Oszillators, der eine Frequenz von f= 1592Hz besitzt, kann eine Meßgenauigkeit von 0.01% für Leitfähigkeits- und Kapazitätsmessungen auf allen Bereichen erzielt werden.

6.2 Die Leitfähigkeitsmeßzelle

Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde eine Pipettenmeßzelle (Fa. Metrohm, Typ EA 6607) mit einem Meßvolumen von etwa $2cm^3$ verwendet (Abb.2). Die beiden Elektroden sind mit Platinmohr beschichtet. Die Überprüfung der Zellkonstanten mit Hilfe einer 0.01D Kaliumchloridlösung bestätigte den von der Firma angegebenen Wert von :

$$C = (11.65 \pm 0.02) \ cm^{-1}$$

Die Meßzelle wurde durch einen Umlaufthermostaten (Fa. Colora, Typ NB-DS) auf (25.00 ± 0.05)°C temperiert.

Pipettenmeßzelle

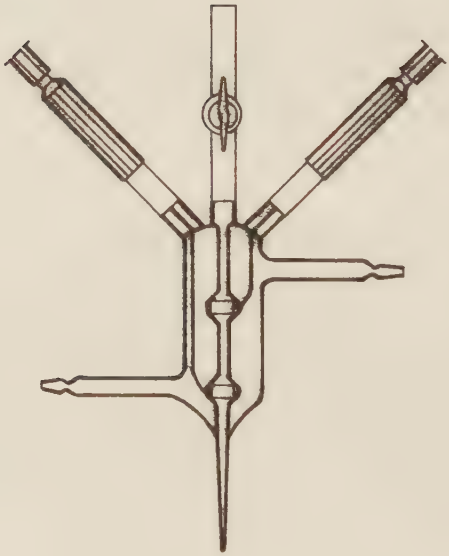


Abb.: 2

6.3 Die Elektrolysezelle zur Messung der Überführungszahl nach der MB-Methode

Die Elektrolysezelle zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl zeigt Abb. 3 . Es wurde nach der fallenden MB-Methode gearbeitet. Die u-förmige Zelle besteht zwischen den Hähnen S_2 und S_3 aus einem KPG-Rohr von 4mm Innendurchmesser. Der übrige Teil der Wanderungsstrecke wird durch ein gewöhnliches Glasrohr mit gleichem Durchmesser gebildet. Die beiden Elektrodenräume besitzen eine lichte Weite von etwa 1cm.
Als Kathode dient ein Platinblech von etwa $1cm^2$, das in eine konzentrierte Kupferacetatlösung taucht und über eine Glasfritte G4 mit der Elektrolytlösung in elektrisch leitender Verbindung steht. Die Anode wird durch eine Silber-Silberjodidelektrode gebildet. Um die im Laufe einer Messung möglichen Verarmung der nachlaufenden Lösung an Wasserstoffionen entgegenzuwirken, wird über eine Schlauchpumpe (Fa. Watson und Marlow,Falmouth-Cornwall,England,Typ Delta C) und Kapillarschläuchen aus PVC kontinuierlich salpetersaure Indikatorlösung über den Hahn S_1 zugeführt und die entsprechende Menge an verbrauchter Lösung über den Anodenraum abgeführt.

Die Meßzelle für das direkte MB-Verfahren

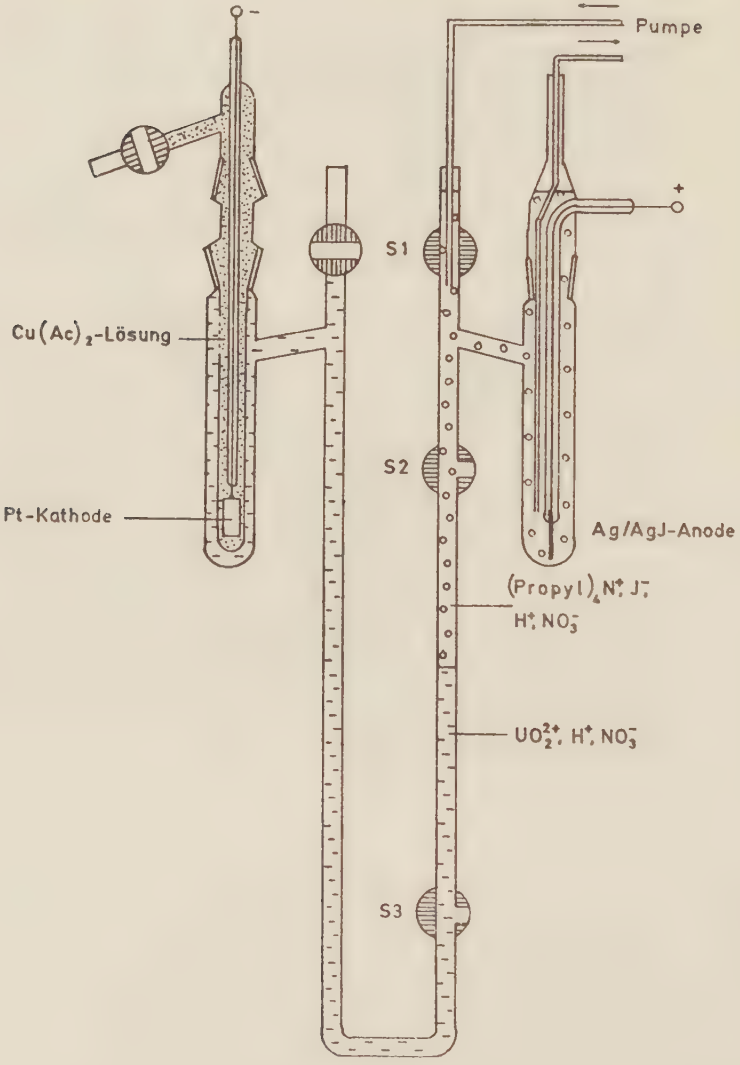


Abb.: 3

Die Meßzelle für das indirekte MB-Verfahren

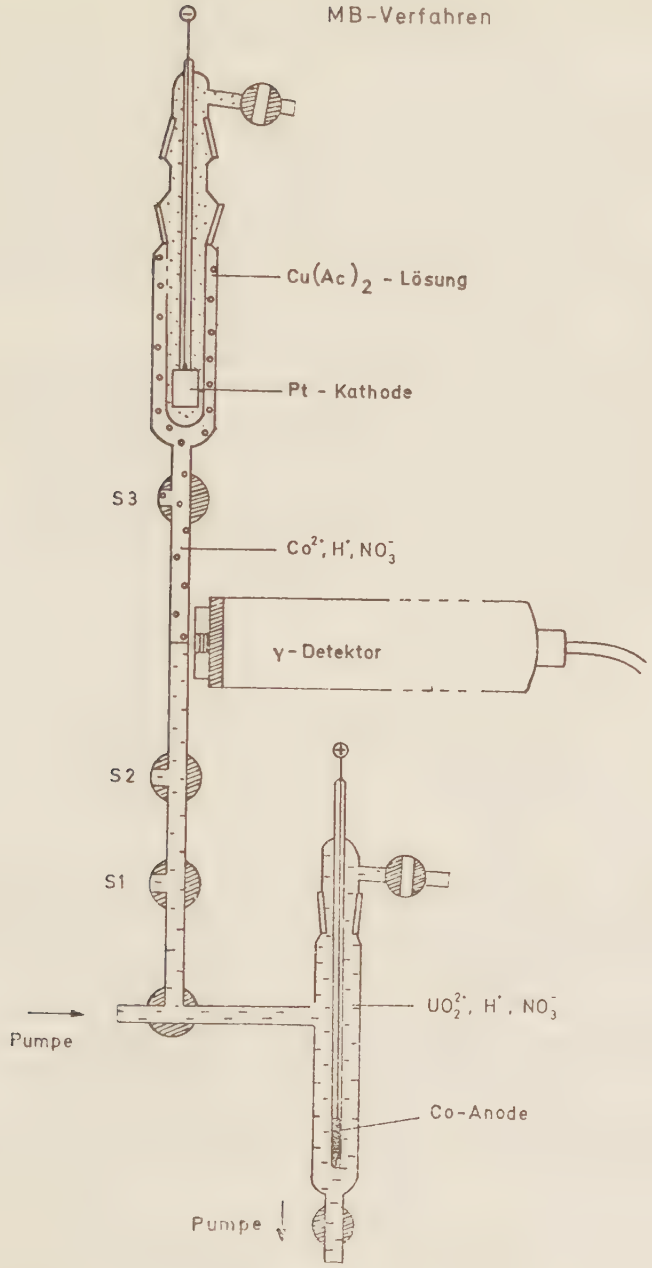


Abb.: 4

6.4 Die Elektrolysezelle zur Messung der Überführungszahl nach der indirekten MB-Methode

Den prinzipiellen Aufbau der Elektrolysezelle zur Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl der Uranylkomponente in salpetersaurer Lösung nach der indirekten MB-Methode zeigt Abb.4 . Die Zelle besteht aus Glas und die Meßstrecke zwischen den Hähnen S_2 und S_3 wird ebenfalls durch ein KPG-Rohr mit 4mm Innendurchmesser gebildet.

Der Kathodenraum ist mit der in Kap. 6.3 beschriebenen Zelle identisch. Der Anodenraum enthält eine Cobaltelektrode. Die während der Elektrolyse entstehenden Cobaltionen werden kontinuierlich über eine Schlauchpumpe(Fa. Watson und Marlow) abgesaugt. Das abgepumpte Volumen an Elektrolytlösung wird gleichzeitig durch frische salpetersaure Uranylnitratlösung ersetzt.

6.5 Die Apparatur zur Messung der Wanderungsgeschwindigkeit nach dem Schlieren- Patternverfahren

Dieses Verfahren zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht wurde von LONGSWORTH und COPPERTHWAITE[36] beschrieben und nutzt die unterschiedlichen Brechungsindizes zwischen Meß- und Indikatorlösung aus. Eine derartige Meßanordnung wurde im Arbeitskreis von HENTSCHEL gebaut und im Rahmen seiner Dissertationsarbeit eingehend beschrieben[37] . Es soll daher auf eine Beschreibung technischer Details verzichtet und lediglich die Funktionsweise erläutert werden.

Die Schlieren-Pattern Apparatur

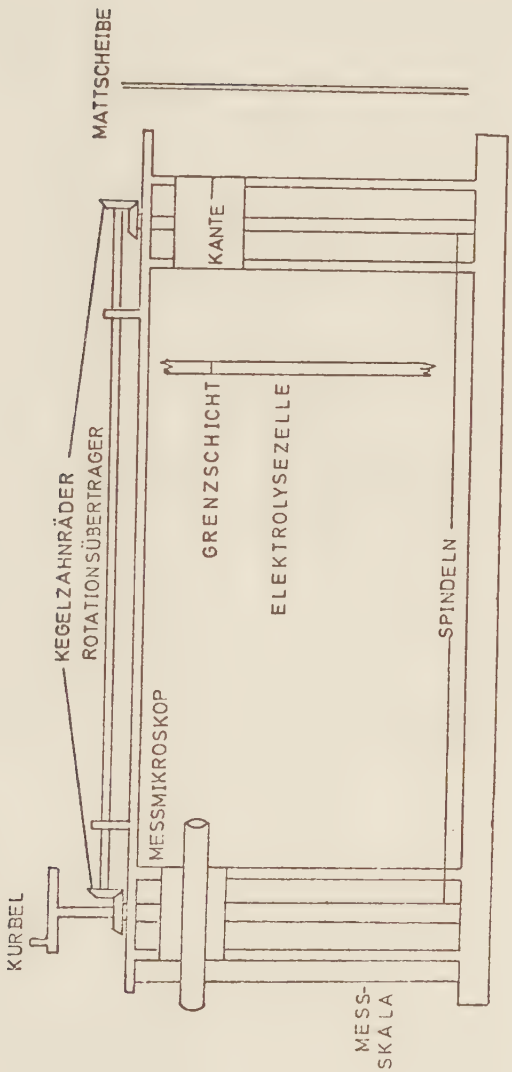


Abb.: 5

Den prinzipiellen Aufbau der Anordnung zeigt Abb. 5 . An zwei Meßspindeln sind ein Meßmikroskop mit Fadenkreuz und ein in der Höhe etwas verstellbares Metallblech angeordnet, dessen obere Kante im Mikroskop beobachtet wird. Beide Spindeln können über eine Kurbel gleichzeitig in gleicher Drehrichtung angetrieben werden. Die Meßzelle befindet sich etwa in der Mitte der Meßvorrichtung. Zu Beginn der Messung wird das Metallblech in der Höhe derartig variiert, daß die Kante durch die Meßlösung hindurch im Mikroskop scharf erscheint und mit dem Fadenkreuz fluchtet. Verändert sich nun die Lage der Grenzschicht durch den Einfluß eines von außen angelegten elektrischen Feldes, so verschwindet auf Grund der unterschiedlichen Brechungsindizes, die Abbildung der Kante aus dem Gesichtsfeld, und das Meßmikroskop muß nachgeführt werden, wobei die Positionen an einer Millimeterskala mit Nonius abgelesen werden können. Die graphische Darstellung dieser Positionen s als Funktion der Zeit ergibt eine Gerade mit einem Anstieg, der der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht entspticht.

6.6 Die Apparatur zur Messung der Wanderungsgeschwindigkeit nach dem Radioisotopenverfahren

Für die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl der Uranykomponente nach dem Radioisotopenverfahren wurde eine mit Co-60 markierte Indikatorlösung verwendet (Abb. 4). Co-60 ist ein ß- und γ- Strahler. Da der ß- Anteil der radioaktiven Strahlung bereits in der verwendeten Glasapperatur adsorbiert wird, wurde zur Vermessung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht ein γ - Szintillationsdetektor verwendet. Dieser besaß einen für die Messung mit γ- Strahlen optimierten, quaderförmigen Szintillationskristall[19] , dessen Lage auf dem Photomultiplier am äußeren Gehäuse des Detektors markiert wurde. Die Sonde wurde an einer Meßspindel (Fa. Fuess,Berlin,Typ C 6457) mit Nonius und Millimeterskala derart befestigt, daß die Längsachse des Kritalls senkrecht zur Meßstrecke stand.

Wandert die markierte Indikatorlösung am Szintillationsdetektor vorbei, so ergeben sich sogenannte 'Sprungkurven' (Abb. 6). Der Abstand der Wendepunkte zwischen zwei Sprungkurven ergibt die Zeit, die die Grenzschicht benötigt, um an zwei willkürlich gewählten Fernrohrpositionen vorbei zu wandern.

Abb.: 6

6.7 Der Meßstrom

Die Überführungszahlen sind der transportierten Ladungsmenge proportional. Aus meßtechnischen Gründen ist es günstig, den Meßstrom konstant zu halten und die Meßzeit zu ermitteln. Es wurde ein Stromkonstanter (Fa. Hewlett-Packard, Typ 6186 B) mit einem Spannungsbereich von 300 Volt und 100 mA gearbeitet. Die Messung der Stromstärke erfolgte mit einem Präzisionsmikroamperemeter (Fa. Marek, Bremen, Typ DX1, Genauigkeit ±0.05%).
Die zur Berechnung der geflossenen Ladungsmenge benötigte Zeit, wurde mit Hilfe einer elektronischen Uhr(Fa.Frieseke und Höpfner, Erlangen-Bruck, Typ FH 449) gemessen.

6.8 Die Konstanthaltung der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit der Überführungszahl in wässrigen Lösungen liegt etwa bei $5 \cdot 10^{-4}/^{\circ}C$, so daß besondere Maßnahmen hinsichtlich der Temperaturkonstanthaltung bei Messungen in einem Genauigkeitsbereich von etwa 1-3% überflüssig sind. Ein thermostatisierter Raum mit einer Temperatur von $\tau=(25 \pm 1)^{\circ}C$ erwies sich im vorliegenden Fall als ausreichend.

6.9 Durchführung der Überführungszahlmessungen

6.9.1 Das direkte MB-Verfahren

Die Elektrolysezelle zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl wurde in Kap.6.3 beschrieben und in Abb.3 dargestellt. Da die beiden zu überschichtenden Lösungen schwach gelb bzw. farblos waren, erfolgte die Vermessung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht mit Hilfe des in Kap.6.5 beschriebenen Schlieren-Pattern-Verfahrens.
Die Messungen wurden wie folgt durchgeführt:
Die Elektrolysezelle wird bis zum Hahn S_2 mit salpetersaurer Uranylnitratlösung gefüllt und bei geschlossenem Hahn S_2 mit salpetersaurer N-Tetrapropylammoniumjodidlösung überschichtet. Frische Indikatorlösung wirde über S_1 mit Hilfe einer Schlauchpumpe und Kapillarschläuchen zugeführt(Kap.6.4) und verbrauchte Lösung aus dem Anodenraum abgesaugt. Nach dem Öffnen von S_2 bildet sich an der Phasengrenze zwischen beiden Lösungen eine Grenzschicht aus, die unter dem Einfluß eines von außen angelegten elektrischen Feldes nach S_3 zu wandern beginnt. Zwischen den Hähnen S_2 und S_3 kann dann die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht mittels der Meßapparatur der Abb.3 bestimmt werden. Hat die Grenzschicht S_3 erreicht, wird dieser geschlossen und der eigentliche Meßvorgang ist beendet.
Da im vorliegenden Fall Wasserstoffionen die Grenzschicht überschreiten mußten, sind die sich an der Phasengrenze einstellenden Konzentrationsverhältnisse von Interesse. Zu diesem Zwecke wurden nach jeder Messung mit Hilfe einer Einwegspritze, an der ein Kapillarschlauch befestigt war, über S_2 und S_3 Pro-

ben entnommen und die Wasserstoffionenkonzentration der N-Tetrapropylammoniumjodidlösung potentiometrisch durch Titration mit 0.1m Natronlauge bzw. die der Uranylnitratlösung mittels einer Glaselektrode ermittelt.

6.9.2 Das indirekte MB-Verfahren

Die Meßapparatur zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl der Uranylkomponente zeigt Abb.4. Die Grenzschicht wird durch überschichten der beiden Lösungen am Hahn S_1 erzeugt. Dabei wird wie in Kap.6.9.1 beschrieben vorgegangen. Das Volumen zwischen den Hähnen S_1 und S_2 ist notwendig, damit sich die Gleichgewichte an der Grenzfläche nach der Kohlrauschen Bedingung einstellen können. An der Meßstrecke zwischen den Hähnen S_2 und S_3 wird die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht mit Hilfe eines γ-Szintillationsdetektors ermittelt (siehe Kap.6.6). Nach beendeter Messung wird mit Hilfe einer Einwegspritze salpetersaure Uranylnitratlösung abgesaugt und die Uranyl- und Wasserstoffionenkonzentration nach Kap.7.2.1 bzw. der Glaselektrode ermittelt.

7.0 DIE ZUR ANWENDUNG GELANGTEN ANALYTISCHEN VERFAHREN

7.1 Die Bestimmung wässriger Uranylnitratlösungen nach MOTOJIMA und IZAWA [38]

Nach den Autoren werden wässrige Uranylsalzlösungen mit einer konzentrierten Ammoniumsulfatlösung wie folgt komplexiert :

$$UO_2^{2+} + 2\,SO_4^{--} \rightleftharpoons UO_2(SO_4)_2^{--}$$

Das vorhandene Hydrolysegleichgewicht wird durch diese Reaktion quasi eingefroren, so daß eine Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration maßanalytisch durch eine Neutralisation mit Natronlauge oder auf potentiometrischem Wege erfolgen kann. Anschließend kann die Uranylkomponente mit Hilfe von Wasserstoffperoxid ausgefällt werden:

$$UO_2^{2+} + H_2O_2 \rightleftharpoons UO_4\downarrow + 2H^+$$

Die entstehenden Wasserstoffionen können ebenfall mit der gleichen Apperatur bestimmt werden, so daß sich auf die in der Lösung ursprünglich vorhandene Uranylkonzentration zurückrechnen läßt.

7.2.1 Die Bestimmung des Uranylnitrats durch Messung der α - Aktivität des natürlichen Urans

Die analytische Bestimmung des Uranylnitrats kann durch Messung der natürlichen α - Aktivität des Urans erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein 2π - Methandurchflußzähler (Fa. Telefunken, Typ FH 51) und eine Zähleinheit (Berthold, Typ LB2515-3,

LB 2501, LB 2502) verwendet. Da Aussagen über die Isotopenzusammensetzung des verwendeten Urans nicht möglich waren, mußte eine Eichgerade erstellt werden. Dabei war stets darauf zu achten, daß das verwendete Uranylnitrat aus der gleichen Charge stammt.

7.2.2 Die Erstellung der Eichgeraden

Zur Erstellung der Eichgeraden mußte eine genügende Anzahl an Meßpräparate mit genau bekanntem Urangehalt hergestellt werden. Zur Messung der α-Zählrate wurden Stahlschälchen von 3cm Durchmesser verwendet. Diese wurden mechanisch gereinigt, um sie für wässrige Lösungen benetzbar zu machen. In das Stahlschälchen wurde mit Hilfe einer Eppendorfpipette die nach Kap. 5 hergestellte Uranylnitratlösung pipettiert, wobei maximal bis zu 0.4mg Uranylnitrat auf dem Schälchen sein durfte. Die Probe wurde anschließend in einem Trockenschrank bei 80°C getrocknet und dann 15 Minuten geglüht.
Die Zählraten der so hergestellten Präparate wurden ermittelt und graphisch als Funktion der Masse an Uranylnitrat dargestellt. Es ergab sich bis zur oben angegebenen Grenze von 0.4mg Uranylnitrat eine Gerade.

7.2.3 Die Bestimmung des Uranylnitrats

Die Herstellung der zu untersuchenden Proben erfolgte völlig analog den Eichpräparaten. Die Zählrate wurde ermittelt. Aufgrund der langen Halbwertszeit der vor-

handenen Uranisotope betrug die Meßzeit etwa 15 Stunden, so daß die Messungen zweckmäßigerweise über Nacht in einem auf etwa ±1°C thermostatisierten Raum durchgeführt wurden.
Der Fehler der Konzentrationsbestimmung war aufgrund der langen Halbwertszeit des Urans durch die Statistik des radioaktiven Zerfalls gegeben. Durch die langen Meßzeiten konnte dieser auf etwa ±1% gehalten werden.

7.3 Die Bestimmung der Säurekonzentration

Bei der Bestimmung der Überführungszahl nach der MB-Methode erfolgte die Bestimmung der Salpetersäurekonzentration in der sauren N-Tetrapropylammoniumsalzlösung zum Teil auf potentiometrischem Wege. Den prinzipiellen Versuchsaufbau zeigt Abb.7 . Es wurden 5 bis 10ml Lösung in ein 100ml Becherglas pipettiert und mit tridestilliertem Wasser auf 50ml aufgefüllt. In das Becherglas tauchte eine 0.5ml Pipette, deren Spitze zu einer Kapillare ausgezogen war und in die eine Platinelektrode eingeschmolzen war. Eine weitere Pt-Elekrode befand sich in der Analysenlösung, wo ein Rührmagnet für eine gute Durchmischung sorgte. Vor Beginn der Titration wurde die Pipette bis zu einer angebrachten Marke gefüllt. Die sich zwischen den beiden Elektroden einstellende Potentialdifferenz war null. Bei Zugabe eines definierten Volumens an o.1m Natronlauge änderte sich in der Lösung die Wasserstoffionenkonzentration und eine Potentialdifferenz wurde angezeigt. Nachdem der Inhalt der Pipette in die Lösung zurückgedrückt und diese erneut gefüllt wurde, ergibt sich bei weiterer Zugabe an o.1m Natronlauge erneut eine Potentialdifferenz.

Bestimmung der Salpetersäurekonzentration

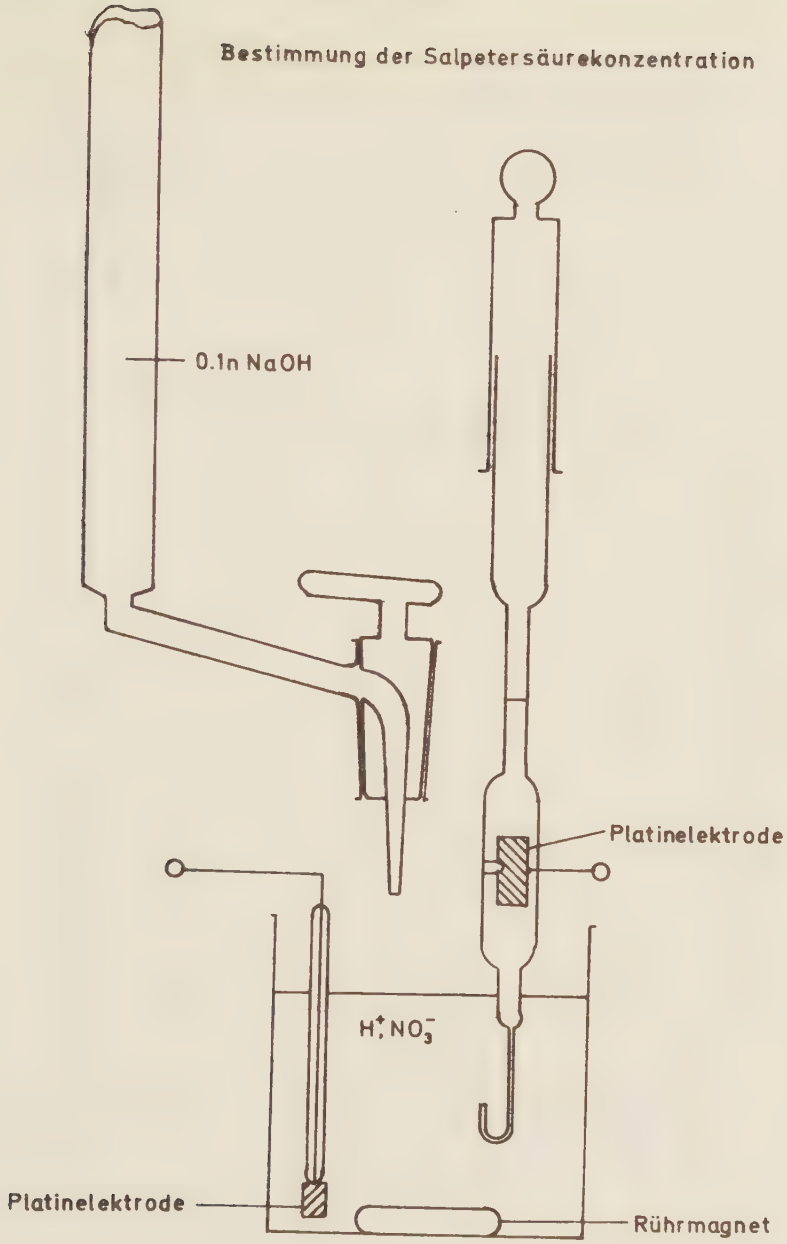


Abb. 7

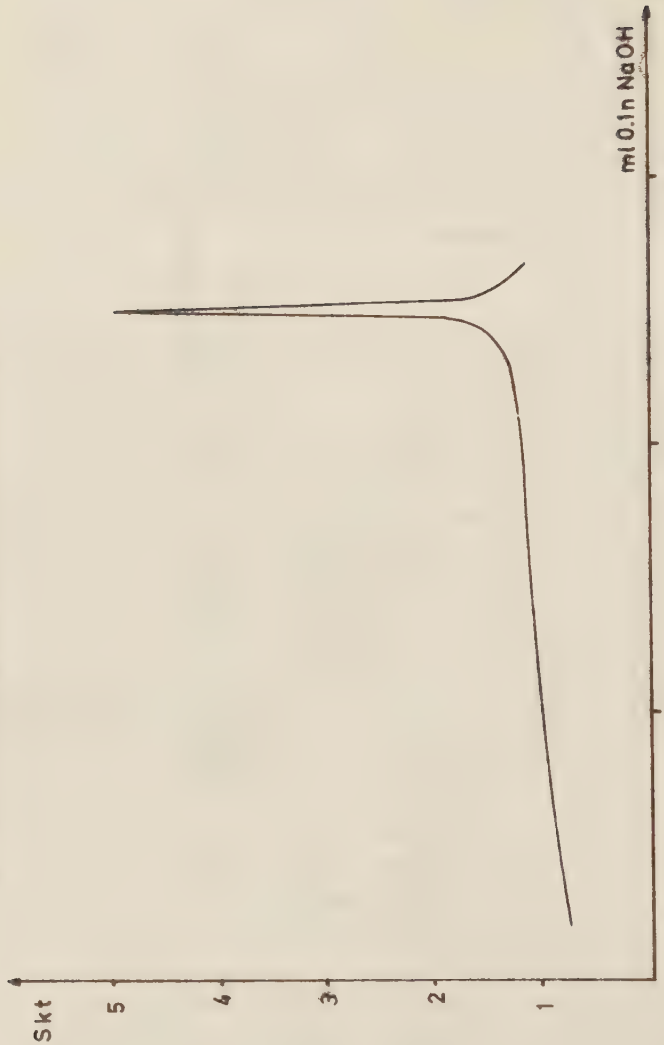

Bestimmung der Salpetersäurekonzentration
Skt
5
4
3
2
1
1,0
2,0
3,0
ml 0.1n NaOH

Abb. 8

Werden gemäß der Abb. 8 die erhaltenen Potentialdifferenzen (in Skalenteilen) gegen die zugesetzten Volumina an Natronlauge aufgetragen, so erhält man eine Kurve, aus der sich die Säurekonzentrationen auf etwa ±0.5% ermitteln lassen.

8.0 AUSWERTUNG DER LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN

Die Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen nach den modernen Leitfähigkeitsgleichungen, sowie die Anwendung dieser Gleichungen auf Elektrolytgemische ist theoretisch recht schwierig und numerisch aufwendig.

Es ergab sich daher die Notwendigkeit, ein für die Problemstellung angepasstes Rechenprogramm zu erstellen. Sämtliche Rechnungen wurden an der ZEDAT der FU-Berlin mittels einer CDC Cyber 172 durchgeführt.

8.1.1 Die Anwendbarkeit der FUOSS-ONSAGER-Gleichung auf unsymmetrische Elektrolyte

Bei der Ableitung der Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit (Gl. 2.47) wurde stets vorausgestzt, daß es sich um einen symmetrischen Elektrolyten handelt. Im Falle des Uranylnitrats handelt es sich aber um einen binären, unsymmetrischen Elektrolyten, so daß die Modellvorstellung, die zur Aufstellung der in Kap. 2.2.4 genannten Gleichung führte, hier nicht anwendbar ist. Wenn auch hier für den $\tilde{q}$- Wert der Gl.(2.17) der volle Ausdruck verwendet und somit die Unsymmetrie bedingt in Rechnung gesetzt wird, so ergibt bekanntlich der vorzeitige Reihenabbruch in der DHO- Theorie, der bei symmetrischen Elektrolyten gerade noch berechtigt ist, hier nur eine weitere Näherung.

Um die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen trotz theoretischer Bedenken beurteilen zu können, wurden Daten aus der Literatur als Kontrolle für das numerische Auswertverfahren

herangezogen. Weiterhin soll an dieser Stelle vermerkt werden, daß es nicht das Ziel dieser Arbeit sein soll, Leitfähigkeitstheorien oder Modellvorstellungen zu überprüfen. Vielmehr geht es darum, einen Weg zu zeigen, der es ermöglichen soll, innerhalb annehmbarer Fehlergrenzen, Aussagen über das elektrochemische Verhalten der Actiniden in wässriger Lösung zu machen.

8.1.2 Das numerische Verfahren zur Auswertung moderner Leitfähigkeitstheorien

Bei der Lösung der Leitfähigkeitsgleichung des Kap. 2.2.4 können maximal vier unbekannte Größen, nämlich Λ° bei der Ionenstärke $I \rightarrow 0$, die beiden Koeffizienten J_1 und $J_{3/2}$ sowie die Assoziationskonstante K_A auftreten. Alle diese Variablen sind aus Leitfähigkeitsmessungen nicht unmittelbar zugänglich, so daß zur Lösung des Problems ein iteratives Verfahren angewendet werden muß. Der dafür notwendige numerische Aufwand macht den Einsatz von EDV erforderlich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Rechenprogramme erstellt, die entsprechend der Problemstellung eine 3-Parameter-Darstellung entweder mit den Variablen $\Lambda^{\circ}, K_A, J_1$ oder $\Lambda^{\circ}, K_A, J_{3/2}$ bei vorgegebenen J_1 ermöglichen. Weiterhin soll die zur Anwendung kommende Leitfähigkeitstheorie, FUOSS-ONSAGER(1959), FUOSS-HSIA-FERNANDEZ-PRINI, PITTS-PRUE-FERNANDEZ-PRINI und FUOSS-JUSTICE durch Vorgabe eines Parameters im Programm vorwählbar sein.

Es wurde ein Ausgleichsverfahren verwendet, daß durch stufenweise durchgeführte Verbesserungen der Variablen $\Delta\Lambda^{\circ}$, ΔK_A, ΔJ_1 und $\Delta J_{3/2}$ eine optimale Anpas-

sung an die Meßwerte ermöglicht, wobei die Verbesserungen der N Meßwerte durch die Fehlergleichung[39]:

$$\Delta_i = -l_j + a_j X_1 + b_j X_2 + c_j X_3 + d_j X_4 \qquad (8.1)$$

mit j = 1,2,...N gegeben ist. In Gl.(8.1) ist l_j der beobachtete Wert und Δ_j die Differenz zwischen beobachteter und berechneter Größe. Die beste Anpassung an den Meßwert ist dann gegeben, wenn die Summe aller Fehlerquadrate ein Minimum ergibt. Aus Gl.(8.1) läßt sich ein Satz von Normalgleichungen Aufstellen:

$$\begin{aligned} a_{11} X_1 + a_{12} X_2 + a_{13} X_3 + a_{14} X_4 &= b_1 \\ a_{21} X_1 + a_{22} X_2 + a_{23} X_3 + a_{24} X_4 &= b_2 \\ a_{31} X_1 + a_{32} X_2 + a_{33} X_3 + a_{34} X_4 &= b_3 \\ a_{41} X_1 + a_{42} X_2 + a_{43} X_3 + a_{44} X_4 &= b_4 \end{aligned} \qquad (8.2)$$

wobei die Lösungen dieser Gleichungen X_1, X_2, X_3 und X_4 den Verbesserungen $\Delta\Lambda^\circ$, ΔA_K, ΔJ_1 und $\Delta J_{3/2}$ der Leitfähigkeitsgleichung entsprechen sollen. Gl.(8.2) läßt sich allgemein als :

$$\mathfrak{A}\vec{X} + \vec{B} = 0 \qquad (8.3)$$

schreiben. Die Koeffizienten der Matrix $\mathfrak{A}$ sowie die des Spaltenvektors $\vec{B}$ ergeben sich zu :

$$\begin{vmatrix} \sum(\frac{\partial\Lambda_j}{\partial\Lambda^\circ})^2 & \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial\Lambda^\circ})(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial A_K}) & \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial\Lambda^\circ})(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial J_1}) & \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial\Lambda^\circ})(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial J_{3/2}}) \\ \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial A_K})(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial\Lambda^\circ}) & \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial A_K})^2 & \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial A_K})(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial J_1}) & \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial A_K})(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial J_{3/2}}) \\ \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial J_1})(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial\Lambda^\circ}) & \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial J_1})(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial A_K}) & \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial J_1})^2 & \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial J_1})(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial J_{3/2}}) \\ \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial J_{3/2}})(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial\Lambda^\circ}) & \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial J_{3/2}})(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial A_K}) & \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial J_{3/2}})(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial J_1}) & \sum(\frac{\partial\Lambda_i}{\partial J_{3/2}})^2 \end{vmatrix} = \mathfrak{A}$$

$$\begin{vmatrix} \sum\left(\frac{\partial \Lambda_i}{\partial \Lambda^0}\right)\Delta_i \\ \sum\left(\frac{\partial \Lambda_i}{\partial A_K}\right)\Delta_i \\ \sum\left(\frac{\partial \Lambda_i}{\partial J_1}\right)\Delta_i \\ \sum\left(\frac{\partial \Lambda_i}{\partial J_{3/2}}\right)\Delta_i \end{vmatrix} = \vec{B}$$

Das Gleichungssystem Gl.(8.3) kann nach herkömmlichen numerischen Verfahren gelöst werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein iteratives, das Pivotverfahren[40] angewendet. Die Arbeitsweise des Leitfähigkeitsprogrammes wird in Abb.9 als Flussdiagramm dargestellt. Bei k Parametern ergibt sich nach E.Hardtwig[39] als jeweiliger Fehler für die k Lösungen des linearen Gleichungssytems :

$$\Delta X_k = \pm \sqrt{\frac{\sum(\Delta_i^2)\cdot Q_{kk}}{N-k}} \qquad (8.4)$$

Die Größe Q_{kk} ist der Quotient aus dem nach dem Diagonalelement a_{kk} entwickelten Wert der Unterdeterminante und dem Wert der Koeffizientendeterminante.

Flussdiagramm zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit

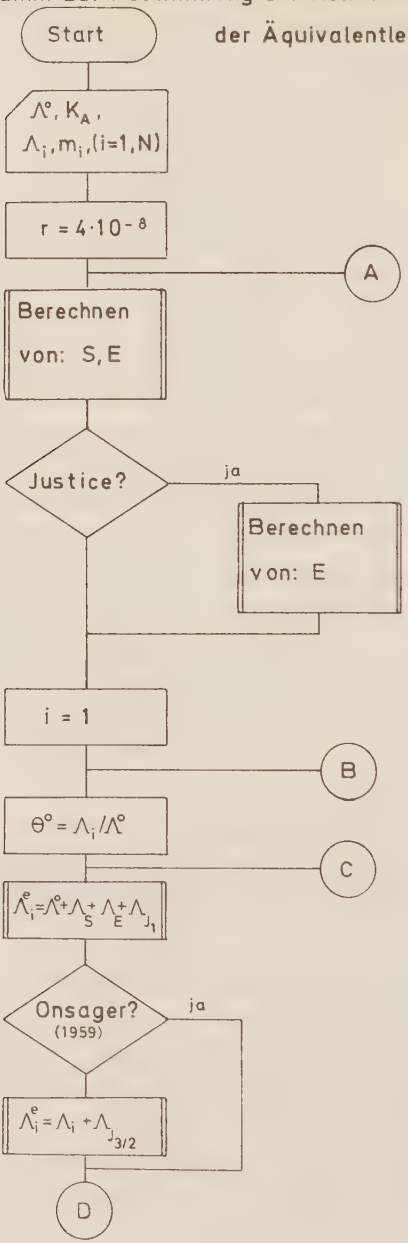
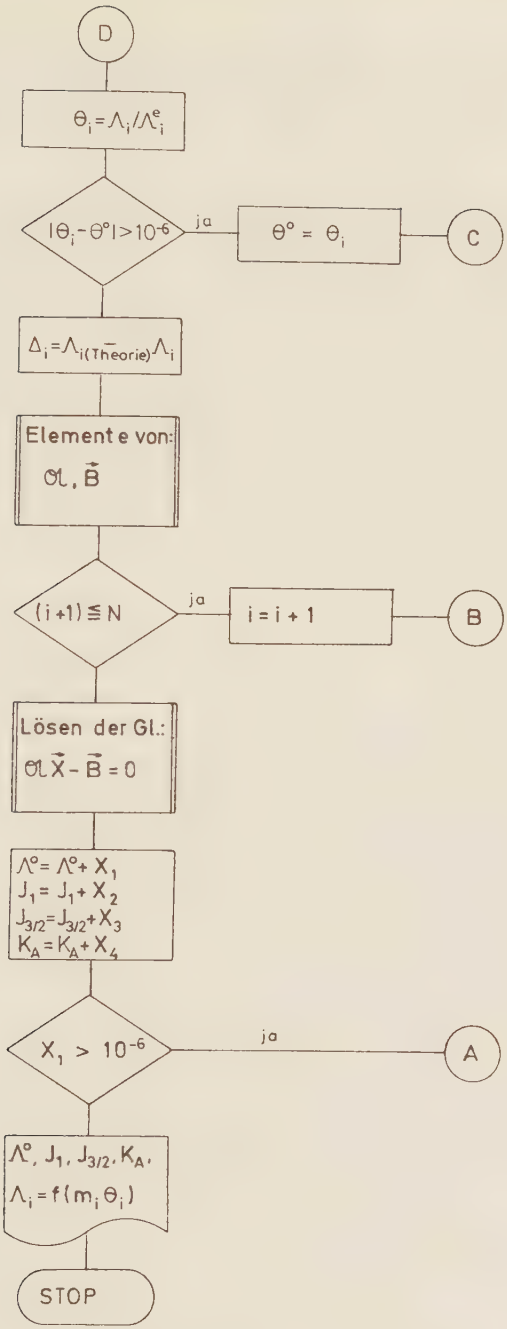


Abb. 9


D
$\Theta_i = \Lambda_i / \Lambda^e_i$
$|\Theta_i - \Theta^o| > 10^{-6}$
ja
$\Theta^o = \Theta_i$
C
$\Delta_i = \Lambda_{i(\text{Theorie})} / \Lambda_i$
Element e von:
$\mathcal{A}, \vec{B}$
$(i+1) \leqq N$
ja
i = i + 1
B
Lösen der Gl.:
$\mathcal{A}\vec{X} - \vec{B} = 0$
$\Lambda^o = \Lambda^o + X_1$
$J_1 = J_1 + X_2$
$J_{3/2} = J_{3/2} + X_3$
$K_A = K_A + X_4$
$X_1 > 10^{-6}$
ja
A
$\Lambda^o, J_1, J_{3/2}, K_A,$
$\Lambda_i = f(m_i \Theta_i)$
STOP

8.1.3 Die Berechnung von Kontrollsystemen mit Hilfe der FUOSS-ONSAGER-Gleichung

Um die Richtigkeit des entwickelten Rechenprogramms zu überprüfen, wurden Leitfähigkeitsdaten von Bariumchlorid und Calciumchlorid in reinem Wasser der Literatur entnommen und mit Hilfe der FUOSS-ONSAGER-Gleichung (1959) ausgewertet. Die selben Daten wurden von den Authoren T.L.BROADWATER und D.F.EVANS[41] ebenfalls nach FUOSS-ONSAGER ausgewertet. Erstaunlicherweise wurde aber der Assoziationsterm vernachlässigt, obwohl im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, daß diese Salze in wässriger Lösung durchaus Assoziate zu bilden vermögen.
Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle :

Vergleich der berechneten Ergebnisse mit Literaturwerten
Tabelle: 2

Salz	$\frac{\Lambda^{\circ}_{1/2}}{cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}}$	$\frac{r}{10^{-8}cm}$	$\frac{K_A}{l^2 mol^{-2}}$	Lit.
$CaCl_2$	135.84 ± 0.08	4.96 ± 0.08	331 ± 8	berech.
$CaCl_2$	135.32 ± 0.08	4.45 ± 0.08	-------	(41)
$CaCl_2$	136.10 ± 0.03	4.23 ± 0.05	-------	(42)
$CaCl_2$	136.15 ± 0.07	4.00 ± 0.06	-------	(43)
$BaCl_2$	139.98 ± 0.03	4.46 ± 0.08	334 ± 9	berech.
$BaCl_2$	139.89 ± 0.04	3.99 ± 0.05	-------	(41)
$BaCl_2$	140.22 ± 0.03	4.07 ± 0.05	-------	(42)

8.2.1 Das numerische Verfahren zur Bestimmung von Leitfähigkeiten des Standardsystems aus Daten des Mischungssystems

Gegeben sei ein Elektrolytgemisch, das aus zwei binären Elektrolyten bestehen möge und wobei die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit des einen Elektrolyten im Reinsystem gegeben sein soll.
Leitfähigkeitsmessungen in derartigen Systemen führen zu Größen, die sich ausschließlich auf die gegebene Elektrolytzusammensetzung beziehen. Um das Leitfähigkeitsverhalten verschiedener Ionenarten miteinander vergleichen zu können, ist es notwendig, auf ein gemeinsames Standardsystem umzurechnen. Im Falle wässeriger Lösungen soll unter dem Begriff des Standardsystems,reines undissoziiertes Wasser verstanden werden.
Ziel des numerischen Auswertverfahrens ist es, aus den gegebenen Mischunggrößen und dem bekannten Reinsystem, die Standardgrößen des unbekannten Elektrolyten zu bestimmen, sowie die Koeffizienten der FUOSS-ONSAGER-Gleichung zu ermitteln. Als Eingangsgrößen stehen neben einem abgeschätzten Λ°-Wert die gemessenen Wertepaare m_{ges} und Λ_{ges} zur Verfügung. Aus diesen Vorgabegrößen wird nun mit Hilfe der zweiten Näherungslösung für das Mischungssystem (Kap.2.3.2.2) sowie der Mischungsregel (Kap.2.3.2) auf iterativem Wege eine Äquivalentleitfähigkeit für die Mischung errechnet und diese mit der entsprechenden Leitfähigkeit verglichen, die sich aus der Mischungsregel ergibt. Gleichzeitig kann eine Umrechnung auf das Standardsystem nach Gl.(2.47) erfolgen. Im Verlaufe der weiteren Rechnung werden die Größen Λ°, K_A und J_1 derart verändert, daß die Summe der Quadrate

Flussdiagramm zur Berechnung eines ternären Systems

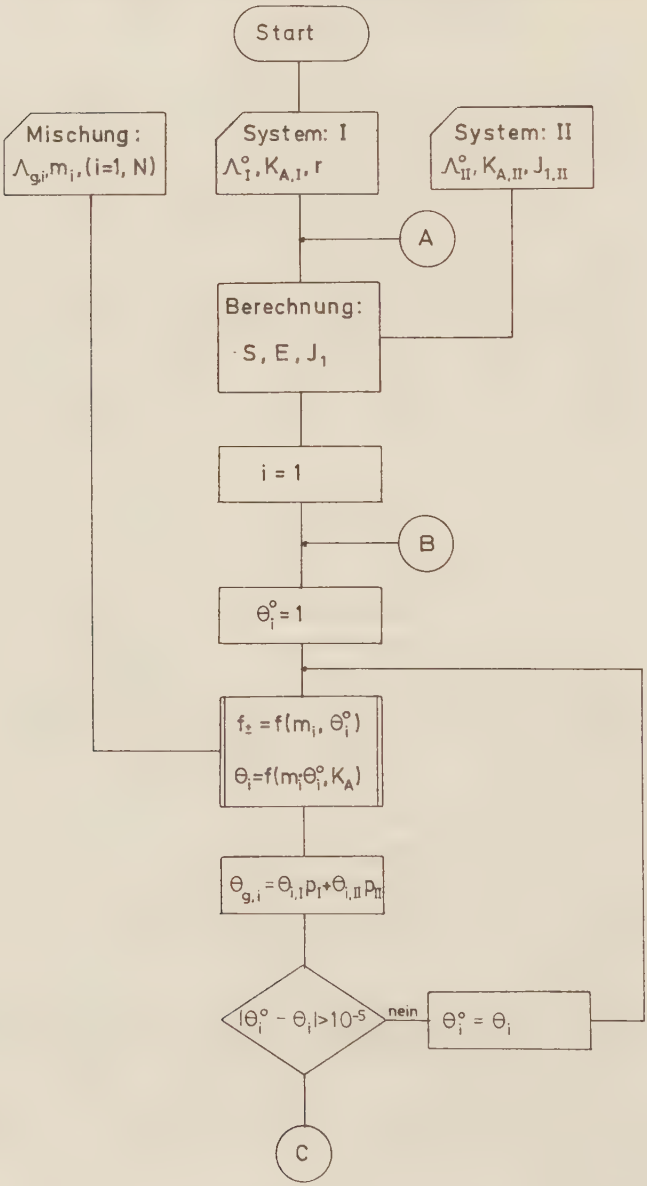
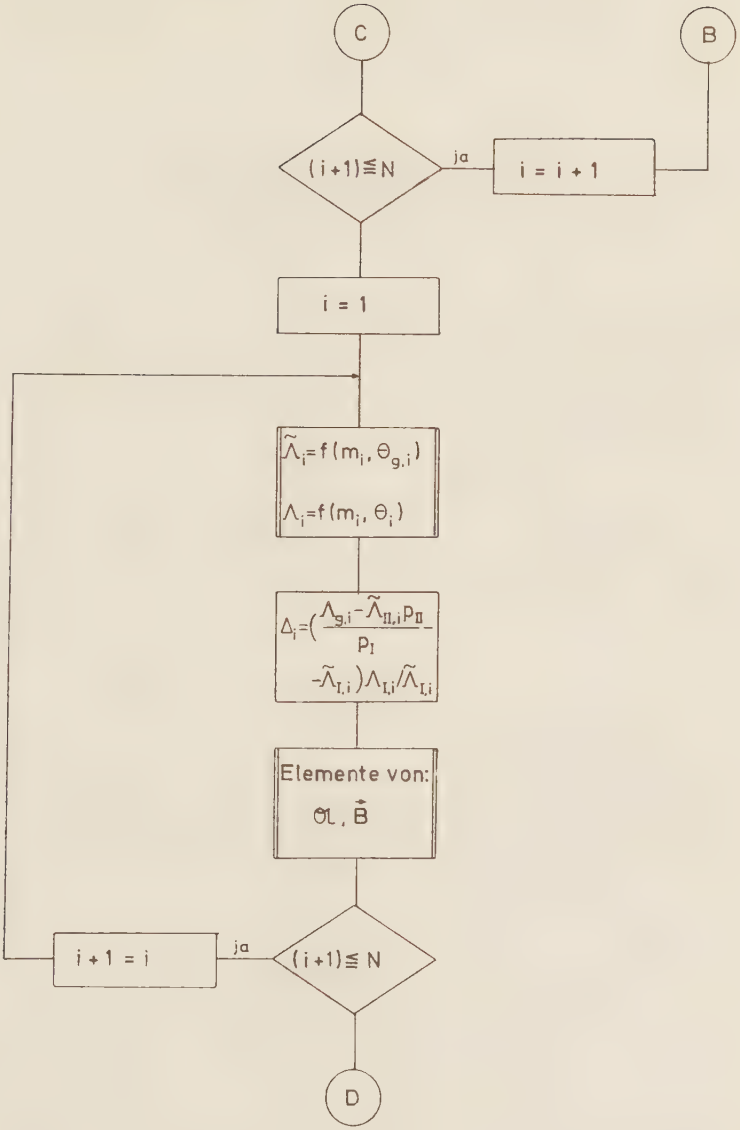
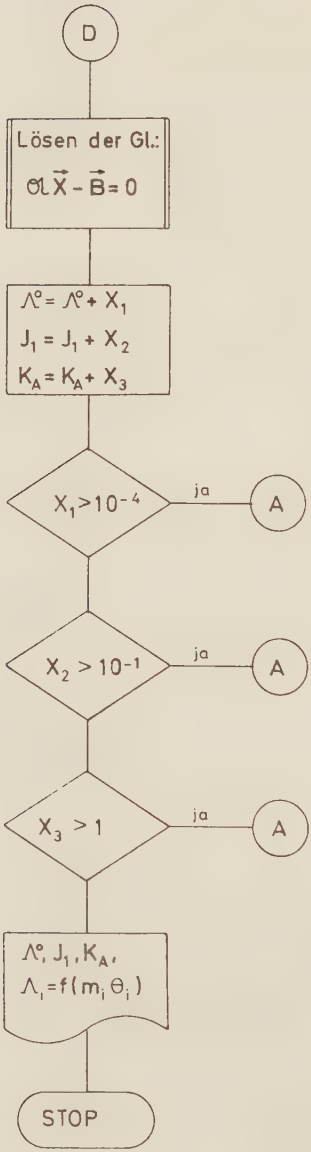


Abb. 10


C
B
(i+1)≦N
ja
i = i + 1
i = 1
$\tilde{\Lambda}_i = f(m_i, \Theta_{g,i})$
$\Lambda_i = f(m_i, \Theta_i)$
$\Delta_i = \left(\frac{\Lambda_{g,i} - \tilde{\Lambda}_{II,i} p_{II}}{p_I} - \tilde{\Lambda}_{I,i}\right) \Lambda_{I,i} / \tilde{\Lambda}_{I,i}$
Elemente von:
$\mathfrak{M}$, $\vec{B}$
i + 1 = i
ja
(i+1)≦N
D


D
Lösen der Gl.:
$\mathfrak{A}\vec{X} - \vec{B} = 0$
$\Lambda^\circ = \Lambda^\circ + X_1$
$J_1 = J_1 + X_2$
$K_A = K_A + X_3$
$X_1 > 10^{-4}$
ja
A
$X_2 > 10^{-1}$
ja
A
$X_3 > 1$
ja
A
$\Lambda^\circ, J_1, K_A,$
$\Lambda_i = f(m_i, \Theta_i)$
STOP

aller Abweichungen ein Minimum ergibt.
Die Arbeitsweise des erstellten Programms ist als Flußdiagramm in Abb. 10 dargestellt.

8.2.2 Die Überprüfung des Auswertverfahrens mit Hilfe der Mischungen Cobaltnitrat-Salpetersäure und Bariumchlorid-Salzsäure in Wasser

Zur Überprüfung des Rechenprogramms wurden die Mischungen Cobaltnitrat-Salpetersäure und Bariumchlorid-Salzsäure in Wasser in der in Kap. 6.2 beschriebenen Meßapparatur vermessen und die erhaltenen Meßwerte (Tab. 3,4) nach den in den Kapiteln 2.3.2.1 und 2.3.2.2 angegebenen Näherungslösungen ausgewertet.
Diese beiden Elektrolytmischungen sind als Kontrollsystem hervorragend geeignet, da das Leitfähigkeitsverhalten der in der Mischung vorkommenden Salze für das Standardsystem reines Wasser genau bekannt ist[41,44] (s. Kap. 8.1.3).

Tabelle: 3 Cobaltnitrat-Salpetersäure-Wasser

Nr.	m_{Co} mol l^{-1}	m_H mol l^{-1}	c_{ges} val l^{-1}	$\varkappa \cdot 10^3$ $cm^{-1}\Omega^{-1}$	Λ_{ges} $cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$
1	1.0000E-1	.1122E-1	2.1122E-1	21.806	103.24
2	5.0000E-2	.1122E-1	1.1122E-1	13.747	123.49
3	3.3333E-2	.1122E-1	7.7886E-2	10.787	138.50
4	2.0000E-2	.1174E-1	5.1740E-2	8.5119	164.61
5	1.0000E-2	.1174E-1	3.1740E-2	6.7380	212.29
6	5.0000E-3	.1174E-1	2.1740E-2	5.7836	266.03
7	5.0000E-3	.1718E-3	1.0172E-2	1.1720	115.22
8	2.5000E-3	.7328E-4	5.0783E-3	.57699	113.73

Tabelle : 4 Bariumchlorid-Salzsäure-Wasser

Nr.	m_{Ba} / mol l^{-1}	m_H / mol l^{-1}	c_{ges} / val l^{-1}	$\varkappa \cdot 10^3$ / cm$^{-1}\Omega^{-1}$	Λ_{ges} / cm^2 val$^{-1}\Omega^{-1}$
1	.1931E-2	.3846E-2	.7708E-2	2.0537	266.44
2	.1456E-2	.2913E-2	.5825E-2	1.5648	268.63
3	.9804E-3	.1961E-2	.3922E-2	1.0647	271.48
4	.4950E-3	.9901E-3	.1980E-2	.54444	274.96
5	.2487E-3	.4975E-3	.9949E-3	.27590	277.32

Die Auswertung dieser Daten nach der ersten Näherungslösung ergab folgende Ergebnisse :

$$\Lambda^\circ_{1/2BaCl_2} = (140.2 \pm 0.9)\ cm^2 mol^{-1}\Omega^{-1}$$
$$K_{A,BaCl_2} = (648 \pm 12)\ l^2 mol^{-2}$$
$$r_{BaCl_2} = (5.0 \pm 0.3)\ Å$$

bzw.

$$\Lambda^\circ_{1/2Co(NO_3)_2} = (127.5 \pm 1.0)\ cm^2 mol^{-1}\Omega^{-1}$$
$$K_{A,Co(NO_3)_2} = (303 \pm 11)\ l^2 mol^{-2}$$
$$r_{Co(NO_3)_2} = (5.4 \pm 0.3)\ Å$$

Die zweite Näherungslösung führt zu :

$$\Lambda^\circ_{1/2BaCl_2} = (140.2 \pm 0.8)\ cm^2 mol^{-1}\Omega^{-1}$$
$$K_{A,BaCl_2} = (726 \pm 14)\ l^2 mol^{-2}$$
$$r_{BaCl_2} = (4.4 \pm 0.4)\ Å$$

bzw.

$$\Lambda^\circ_{1/2Co(NO_3)_2} = (125.1 \pm 0.9)\ cm^2 mol^{-1}\Omega^{-1}$$
$$K_{A,Co(NO_3)_2} = (310 \pm 21)\ l^2 mol^{-2}$$
$$r_{Co(NO_3)_2} = (5.7 \pm 0.5)\ Å$$

Ein Vergleich der beiden Auswertverfahren zeigt eine zum Teil recht gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Lediglich die Λ°-Werte im System Cobaltnitrat-Salpetersäure weichen erheblich voneinander ab. Dieser Effekt konnte ebenfalls in der Dissertation von J.BERNDT[45], die im Rahmen des Arbeitskreises mit dem Ziel angefertigt wurde, die Ionenbeweglichkeit des Americium-III-Ions zu ermittel, nachgewiesen werden. Da beide Näherungslösungen den gleichen theoretischen Gesetzmäßigkeiten unterliegen, kann die Ursache für die aufgetretenen Diskrepanzen nur in der unterschiedlichen Berücksichtigung interionischer Wechselwirkungen zwischen verschiedenartigen Partnern zu suchen sein, die bekanntlich gerade bei hohen Konzentrationen zum tragen kommen. Ein Vergleich der erzielten Ergebnisse mit Werten aus der Literatur[41,44] bestätigt diesen Sachverhalt und zeigt gleichzeitig, daß der hier eingeschlagene Weg der Umrechnung, von einem Mischungssytem in ein Standardsystem, mit sehr gutem Erfolg angewendet werden kann.

Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit Literaturdaten

Tabelle: 5

Salz	$\frac{\Lambda^{\circ}_{gem.}}{cm^2val^{-1}\Omega^{-1}}$	$\frac{\Lambda^{\circ}_{Lit.}}{cm^2val^{-1}\Omega^{-1}}$	$\frac{r_{gem}}{Å}$	$\frac{r_{Lit.}}{Å}$	Lit.
$BaCl_2$	140.2	139.89	4.4	3.99	(42)
$BaCl_2$	140.2	140.22	4.4	4.07	(41)
$Co(NO_3)_2$	125.1	125.35	5.7	----	(44)

8.3 Die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit wässeriger Uranylnitratlösungen

Die benötigten Elektrolytlösungen wurden gemäß Kap. 5.1 hergestellt und mit Hilfe der in den Kap. 6.1 und 6.2 beschriebenen Apparaturen vermessen. Die erhaltenen Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle 6 aufgeführt :

Meßergebnisse im System $UO_2(NO_3)_2$-HNO_3-H_2O
Tabelle : 6

Nr.	m_{UO_2} / mol l^{-1}	m_H / mol l^{-1}	c_{ges} / val l^{-1}	$\varkappa \cdot 10^3$ / $cm^{-1}\,\Omega^{-1}$
1	$1.000\ 10^{-1}$	$0.100\ 10^{-1}$	$0.105\ 10^{0}$	18.872
2	$0.750\ 10^{-1}$	$0.100\ 10^{-1}$	$0.800\ 10^{-1}$	15.457
3	$0.500\ 10^{-1}$	$0.100\ 10^{-1}$	$0.550\ 10^{-1}$	11.866
4	$0.375\ 10^{-1}$	$0.100\ 10^{-1}$	$0.425\ 10^{-1}$	10.083
5	$0.250\ 10^{-1}$	$0.100\ 10^{-1}$	$0.300\ 10^{-1}$	8.1697
6	$0.100\ 10^{-1}$	$0.100\ 10^{-1}$	$0.150\ 10^{-1}$	5.7661
7	$0.500\ 10^{-2}$	$0.100\ 10^{-1}$	$0.100\ 10^{-1}$	4.9403
8	$0.500\ 10^{-2}$	$0.346\ 10^{-3}$	$0.517\ 10^{-2}$	1.2089
9	$0.249\ 10^{-2}$	$0.169\ 10^{-3}$	$0.258\ 10^{-2}$	0.63990
10	$0.999\ 10^{-3}$	$0.675\ 10^{-4}$	$0.103\ 10^{-2}$	0.27116
11	$0.513\ 10^{-3}$	$0.350\ 10^{-4}$	$0.530\ 10^{-3}$	0.14346

Tabelle : 7

Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen im System Uranylnitrat-Salpetersäure-Wasser nach Gl. 2.81

Nr.	p_U	$f_\pm$	Θ_U	Θ_{ges}	$\frac{\Lambda_{1/2U}}{cm^2 mol^{-1}\Omega^{-1}}$	$\frac{\tilde{\Lambda}_{1/2U}}{cm^2 mol^{-1}\Omega^{-1}}$
1	.9524	.5836	.7857	.8052	79.4	78.8
2	.9375	.5990	.8372	.8578	79.1	79.8
3	.9091	.6225	.8946	.9151	81.3	82.3
4	.8824	.6402	.9245	.9438	83.3	84.8
5	.8333	.6655	.9536	.9705	88.4	88.8
6	.6667	.7186	.9840	.9945	99.9	97.6
7	.5000	.7497	.9917	.9978	103.9	102.6
8	.9667	.7978	.9973	.9975	112.1	109.5
9	.9673	.8427	.9992	.9993	116.0	115.1
10	.9673	.8909	.9998	.9999	118.8	120.3
11	.9670	.9180	1.0000	1.0000	119.8	122.8

$U \equiv UO_2(NO_3)_2$

Tabelle : 8

Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen im System Uranylnitrat-Salpetersäure-Wasser nach Gl. 2.95

Nr.	p_U	$f_\pm$	Θ_U	Θ_{ges}	Λ_U / $cm^2 mol^{-1}\Omega^{-1}$	$\tilde{\Lambda}_U$ / $cm^2 mol^{-1}\Omega^{-1}$	χ_U	ξ_U	ζ_U
1	.9524	.5884	.7473	.7660	81.1	81.1	1.0023	1.0014	1.1353
2	.9375	.6035	.8044	.8245	82.3	82.3	1.0027	1.0016	1.1374
3	.9091	.6269	.8710	.8915	85.5	84.6	1.0036	1.0020	1.1121
4	.8824	.6448	.9071	.9266	88.0	86.8	1.0045	1.0024	1.1060
5	.8333	.6709	.9433	.9605	91.8	90.2	1.0062	1.0033	1.1060
6	.6667	.7281	.9819	.9924	100.5	98.1	1.0131	1.0070	1.1272
7	.5000	.7636	.9916	.9982	105.5	102.7	1.0219	1.0123	1.1547
8	.9666	.7986	.9963	.9966	110.1	110.0	1.0011	1.0006	1.0067
9	.9673	.8434	.9989	.9989	115.4	115.3	1.0011	1.0007	1.0047
10	.9673	.8914	.9998	.9998	120.9	120.3	1.0011	1.0008	1.0033
11	.9670	.9189	.9999	.9999	122.7	122.7	1.0011	1.0008	1.0027

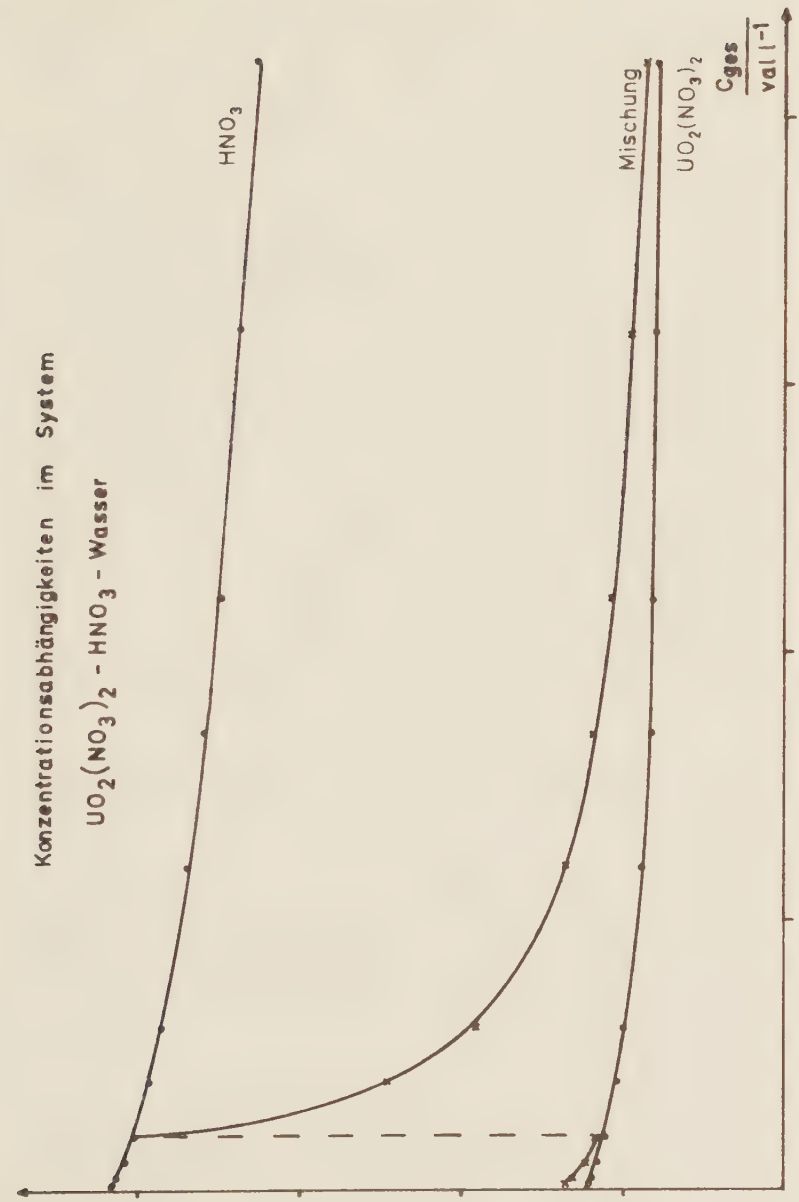

Konzentrationsabhängigkeiten im System
$UO_2(NO_3)_2 - HNO_3 - Wasser$
Λ
$cm^2\Omega^{-1}val^{-1}$
400
300
200
100
HNO_3
Mischung
$UO_2(NO_3)_2$
$\frac{c_{ges}}{val\,l^{-1}}$
0.05
0.1
0.15
0.2

Abb.: 11

Die Umrechnungen vom Mischungs- in das Standardsystem reines, undissoziiertes Wasser erfolgte hier ebenfalls mit Hilfe der in den Kapn. 2.3.2.1 und 2.3.2.2 angegebenen Näherungslösungen. Die Ergebnisse sind in Tab. 7 und Tab. 8 dargestellt. Die Abb. 11 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit des Uranylnitrats im Mischungs- und Standardsystem, sowie die Äquivalentleitfähigkeiten wässeriger Salpetersäurelösungen als Funktion der Konzentration.

Mit Hilfe der Datenanalyse konnten folgende wichtige Konstanten ermittelt werden :

Tabelle : 9

	Gl. 2.81	Gl. 2.95
$\frac{\Lambda^{\circ}_{1/2}}{cm^2 mol^{-1}\Omega^{-1}}$	129 ± 1	129 ± 1
$\frac{K_A}{l^2 mol^{-2}}$	201 ±17	70 ±11
$\frac{r}{Å}$	2.3 ±0.4	2.0 ±0.3

Vergleich der Ergebnisse der beiden Näherungslösungen

8.4 Die Berechnung von Mischungsgrößen aus zwei gegebenen Standardgrößen

Die bis jetzt aufgeführten Auswertverfahren dienen allein der Analyse von Mischungssystemen und führen bei der Betrachtung der Elektrochemie der Actiniden, zu einem in der Praxis nicht realisierbaren Standardsystem, das einen direkten Vergleich mit anderen Ionenarten erlaubt.
Auf umgekehrtem Wege ist natürlich die Synthese eines beliebigen Mischungssytems durch zwei gegebene Standardsysteme möglich. Als Beispiel wurden Uranylnitrat

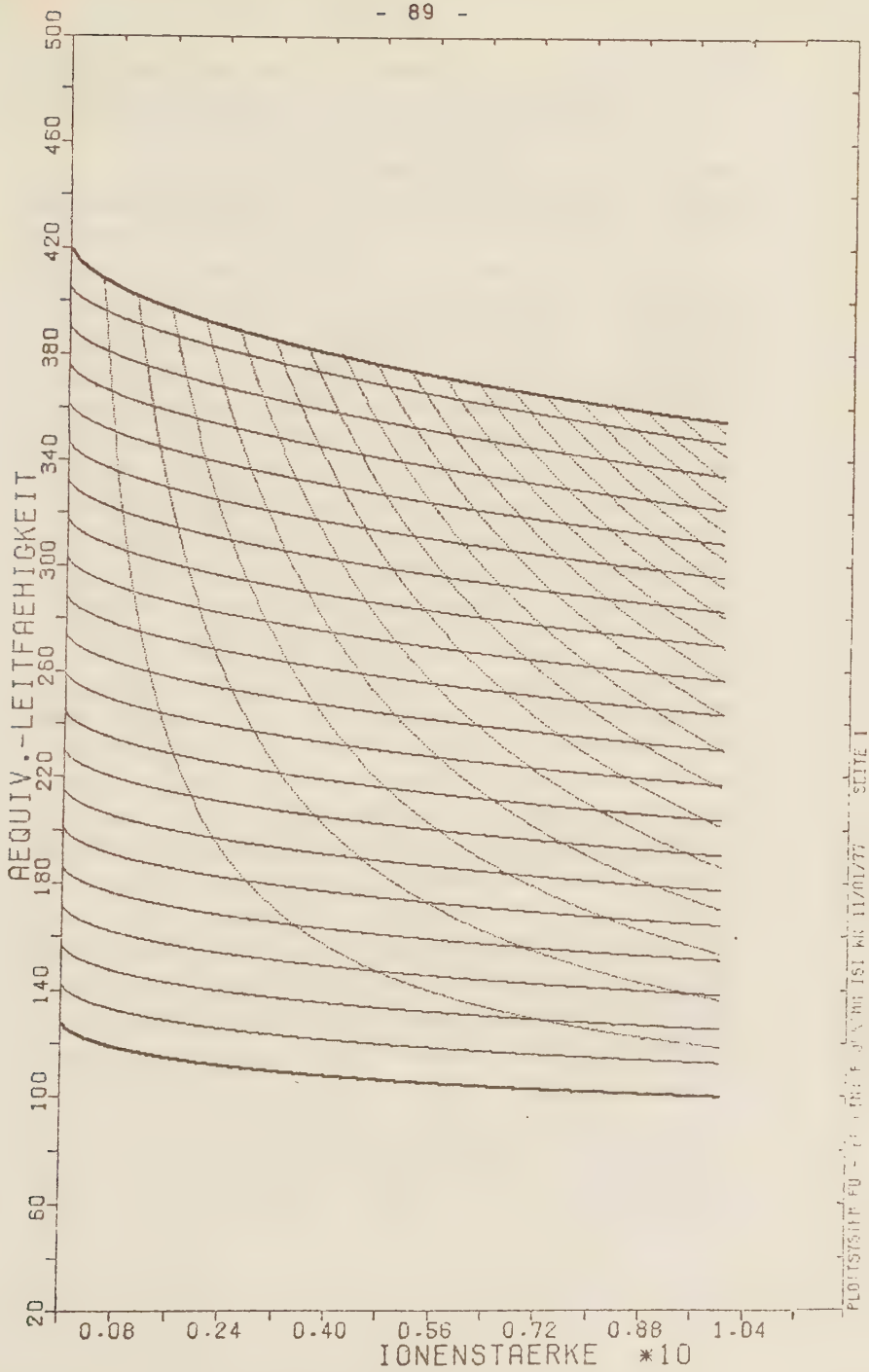

AEQUIV.-LEITFAEHIGKEIT
20
60
100
140
180
220
260
300
340
380
420
460
500
0.08
0.24
0.40
0.56
0.72
0.88
1.04
IONENSTAERKE *10

Abb.: 12

und Salpetersäure im Standardsystem Wasser zu einer Mischung zusammengesetzt und die daraus resultierenden Äquivalentleitfähigkeiten als Funktion der Zusammensetzung graphisch dargestellt(Abb.12).
In der Darstellung sind die beiden Reinsysteme Uranylnitrat und Salpetersäure als stark durchgezogene Linien geplottet worden. Anschließend wurden die beiden Elektrolyte rechnerisch im Bereich von p = 0 bis p = 1 mit einer Schrittweite von $\Delta p = 0.05$ gemischt und stufenweise verdünnt. Es ergab sich so eine Kurvenschar von dünn ausgezogenen Linien. Als nächstes wurde die Wasserstoffionenkonzentration mit einer Schrittweite von 0.005mol/l im Bereich von (0.005 - 0.1)mol/l verändert, wobei bei jedem Einzelschritt die Wasserstoffionenkonzentration konstant gehalten und lediglich die Uranylnitratkonzentration als Parameter verändert wurde. Es ergab sich erneut eine Kurvenschar, die in diesem Falle punktiert dargestellt wurde.

Am Beispiel dieser Rechnungen sollte gezeigt werden, daß es jederzeit mölich ist, aus zwei beliebig gewählten, bekannten Standardsystemen, selbst wenn diese in der Praxis nicht realisierbar sind, unendlich viele Mischungssysteme zu berechnen. Bei Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens der im Elektrolyten vorkommenden Ionenarten können die Randbedingungen zur Lösung des Gleichungssytems derart gewählt werden, daß die Wurzeln der Gleichungen stets praktisch realisierbar sind. Kostspielige und zeitraubende Messungen in derartigen Systemen können durch die Definition eines Standardsystems somit entfallen.

9.0 DIE AUSWERTUNG DER ÜBERFÜHRUNGSZAHLMESSUNG

9.1 Die Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl nach dem direkten MB-Verfahren

Die Durchführung der Überführungszahlmessungen nach dem direkten MB-Verfahren wurde bereits in Kap.6.9.1 beschrieben. Für die Wahl des N-Tetrapropylammoniumjodids als Indikatorion war die Arbeit von LONGSWORTH[46] maßgebend, wo für das Uranylion eine Ionenbeweglichkeit von nur 32 ($cm^2\ \Omega^{-1} val^{-1}$) ermittelt wurde. Es war daher notwendig, ein noch langsameres Ion zu finden, wobei das oben genannte N-Tetraalkylammoniumsalz mit 23.5 ($cm^2\ \Omega^{-1} mol^{-1}$) als geeignet erschien.

Um eine Verarmung an Wasserstoffionen in der vorauslaufenden Uranylnitratlösung zu vermeiden, wurde die N-Tetrapropylammoniumsalzlösung mit Salpetersäure angesäuert.

9.2 Die Ergebnisse der Überführungzahlmessung nach der direkten MB-Methode

Die Meßergebnisse der Überführungszahlmessung sind in Tab.10 zusammengestellt. Um die Vorgänge an der Grenzschicht untersuchen zu können, wurden die Wasserstoffionenkonzentration sowohl in der vor- als auch nachlaufenden Meßlösung vor Beginn und nach Beendigung des Versuches analytisch bestimmt. Während für die N-Tetrapropylammoniumjodidlösung das in Kap.7.3 beschriebene Verfahren Anwendung fand, wurde die Säurekonzentration der Uranylnitratlösung mit Hilfe

Tabelle : 10 Ergebnisse der Überführungszahlmessung nach dem MB-Verfahren

Nr.	m_{UO_2} / mol l^{-1}	$m^{(R_4N)J}_{(HNO_3)nach}$ / mol l^{-1}	$m^{(R_4N)J}_{(HNO_3)vor}$ / mol l^{-1}	$m^{UO_2}_{(HNO_3)nach}$ / mol l^{-1}	$m^{UO_2}_{(HNO_3)vor}$ / mol l^{-1}	I / mA	v_{gr} / mm min^{-1}
1	0.1000	2.512E-3	2.512E-3	2.51 E-3	2.992E-3	5.022	0.47991
2	0.1000	2.50 E-3	2.51 E-3	2.52 E-3	2.43 E-3	6.025	0.57570
3	0.0499	1.73 E-3	1.73 E-3	1.73 E-3	1.74 E-3	3.011	0.68169
4	0.0499	8.32 E-3	8.34 E-3	8.31 E-3	1.73 E-3	3.011	0.59053
5	0.0499	8.31 E-3	8.33 E-3	8.32 E-3	1.73 E-3	2.507	0.49168
6	0.0499	8.33 E-3	8.33 E-3	8.31 E-3	1.73 E-3	2.507	0.49167
7	0.0250	9.99 E-4	1.00 E-3	1.01 E-3	1.00 E-3	1.011	0.54052
8	0.0250	1.00 E-3	1.00 E-3	1.00 E-3	9.99 E-4	0.9512	0.50877
9	0.0250	8.32 E-3	8.32 E-3	8.32 E-3	1.00 E-3	0.9512	0.43235
10	0.0250	8.31 E-3	8.32 E-3	8.32 E-3	1.00 E-3	1.252	0.57138
11	0.0250	9.99 E-4	1.00 E-3	9.99 E-4	1.00 E-3	1.252	0.38600
12	0.0250	1.00 E-3	1.00 E-3	9.99 E-4	1.00 E-3	1.252	0.38627
13	0.0100	5.01 E-4	5.00 E-4	5.02 E-4	5.01 E-4	0.3600	0.40320
14	0.0100	7.76 E-3	7.76 E-3	7.75 E-3	5.01 E-4	0.4606	0.33800
15	0.0360	1.00 E-2	1.00 E-2	9.98 E-3	1.38 E-3	2.418	0.56203

$^{(R\ N)J}$:
$(CH_3CH_2CH_2)_4N^+J^-$

^{UO_2}:
$UO_2(NO_3)_2$

einer Glaselektrode ermittelt.
Wie die Tabelle 10 zeigt, ergab sich stets für die Wanderungsgeschwindigkeit der Uranylkomponente ein überraschend hoher Wert, obwohl dei Messungen in einem sauren Medium erfolgten, in dem aufgrund der hohen Ionenbeweglichkeit der Wasserstoffionen, eigentlich der Säureanteil dominierend am Transportgeschehen beteiligt sein sollte. Weiterhin steht dieser Sachverhalt im Gegensatz zu LONGSWORTH (siehe Kap. 9.1), der für die Einzelionenleitfähigkeit des Uranylions einen nur sehr kleinen Wert ermittelte.

Weitere Untersuchungen zeigten in der salpetersauren N-Tetrapropylammoniumjodidlösung und im Anodenraum eine deutliche α-Aktivität, die hier nur vom natürlichen Zerfall des Urans stammen konnte. Es mußte also eine negativ geladene Uranylkomponente in Richtung Anode gewandert sein, obwohl eine Bildung von Nitratokomplexen erst in etwa 6m Salpetersäure nachgewiesen werden konnte. Die Messung der α-Strahlung erfolgte mit Hilfe eines 2π-Methandurchflußzählers.

Im Rahmen dieser Arbeit war es aufgrund der gegebenen Zielsetzung nicht möglich, die Ursache für diesen Tatbestand weiter zu untersuchen. Es zeigte sich jedoch, daß eine Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Uranylkomponente mit Hilfe der beschriebenen Meßanordnung, nicht ohne den Einsatz weiterer analytischer Verfahren möglich ist. Damit wird aber der Vorteil des direkten MB-Verfahrens, das ohne Analytik auskommt hinfällig und die Fehler der Überführungszahlmessungen werden jetzt durch die Qualität des verwendeten analytischen Verfahrens bestimmt.
Für die folgenden Untersuchungen wurde das analytische Verfahren angewendet.

9.3 Die Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl nach dem analytischen MB-Verfahren

Da es aufgrund chemischer Eigenschaften des Uranyions nicht gelang, ein geeignetes Indikatotion zu finden, soll das in Kap.3.5.3 beschriebene analytische MB-Verfahren angewendet werden.
Dazu wird eine Grenzschicht zwischen einer vorauslaufenden salpetersauren, radioaktiv markierten Cobaltnitratlösung und einer nachlaufenden entsprechend sauren Uranylnitratlösung erzeugt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht wird nach dem in Kap. 3.5.4 beschriebenen Radioisotopenverfahren bestimmt.

9.4 Die Ergebnisse der Überführungszahlmessung nach der analytischen MB-Methode

Die Ergebnisse der Überführungszahlmessung nach der analytischen MB-Methode sind in Tab.11 aufgeführt. Da die Bestimmungen in salpetersaurer Lösung, also in einer Elektrolytmischung, durchgeführt wurden, ist eine Umrechnung auf das Standardsystem reines, undissoziiertes Wasser mit Hilfe der Theorie von van RYSSELBERGHE(Kap.3.4.2) notwendig, um einen Vergleich des Transportverhaltens zwischen Ionen verschiedener Art zu ermöglichen. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tab.12 dargestellt. Die Extrapolation dieser Werte auf die Ionenstärke I 0 ergibt einen Grenzwert der Überführungszahl im Standardsystem zu :

$$T^{\circ}_{UO_2} = t^{\circ}_{UO_2^{2+}} = 0.445 \pm 0.009$$

Da die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl von Salpetersäure in Wasser bekannt ist[48], kann hier in umgekehrter Weise die Überführungszahl der Säure auf die gegebene Elektrolytmischung umgerechnet werden. Sämtliche Konzentrationsabhängigkeiten der Überführungszahlen aus dem System Uranylnitrat-Salpetersäure-Wasser, Uranylnitrat-Wasser(Standardsystem) und Salpetersäure-Wasser sind in Abb.13 dargestellt.

Tabelle : 11 Ergebnisse der Überführungszahlmessung nach den analytischem MB-Verfahren

Nr.	$\frac{c_{ges}}{val\ l^{-1}}$	$\frac{m_{UO_2}}{mol\ l^{-1}}$	$\frac{m_H}{mol\ l^{-1}}$	$\frac{I}{mA}$	$\frac{v_{gr} \cdot 10^3}{cm\ sec^{-1}}$
1	0.188 E00	0.894 E-1	0.100 E-1	7.667	0.9266
2	0.182 E00	0.860 E-1	0.100 E-1	7.667	0.9677
3	0.119 E00	0.547 E-1	0.100 E-1	7.041	1.2429
4	0.818 E-1	0.359 E-1	0.100 E-1	4.702	1.1747
5	0.627 E-1	0.263 E-1	0.100 E-1	3.324	0.9516
6	0.570 E-1	0.235 E-1	0.100 E-1	3.324	1.0443
7	0.425 E-1	0.162 E-1	0.100 E-1	2.169	0.8160
8	0.397 E-1	0.148 E-1	0.100 E-1	2.518	1.0059
9	0.204 E-1	0.524 E-2	0.100 E-1	2.303	1.5501
10	0.207 E-1	0.537 E-2	0.100 E-1	2.219	1.3244
11	0.107 E-1	0.858 E-2	0.382 E-3	1.419	2.4146
12	0.914 E-2	0.440 E-2	0.382 E-3	1.0339	3.4457

Tabelle : 12 Ergebnisse der Überführungszahlmessung nach dem analytischem MB-Verfahren

Nr.	$\tilde{T}_{UO_2}$	$\tilde{T}_{NO_3}$	$\tilde{T}_H$	T_{UO_2}	$T_{NO_3}^{UO_2}$	T_H	$T_{NO_3}^H$
1	0.262	0.552	0.186	0.341	0.659	0.849	0.151
2	0.263	0.536	0.201	0.344	0.656	0.845	0.155
3	0.234	0.519	0.247	0.338	0.662	0.845	0.155
4	0.217	0.462	0.321	0.352	0.648	0.842	0.158
5	0.183	0.432	0.385	0.335	0.665	0.841	0.159
6	0.179	0.419	0.402	0.343	0.657	0.841	0.159
7	0.148	0.376	0.476	0.341	0.659	0.839	0.161
8	0.144	0.363	0.493	0.346	0.654	0.839	0.161
9	0.086	0.268	0.654	0.390	0.610	0.837	0.163
10	0.078	0.265	0.656	0.367	0.633	0.837	0.163
11	0.354	0.582	0.064	0.384	0.616	0.835	0.165
12	0.354	0.545	0.101	0.409	0.591	0.834	0.166

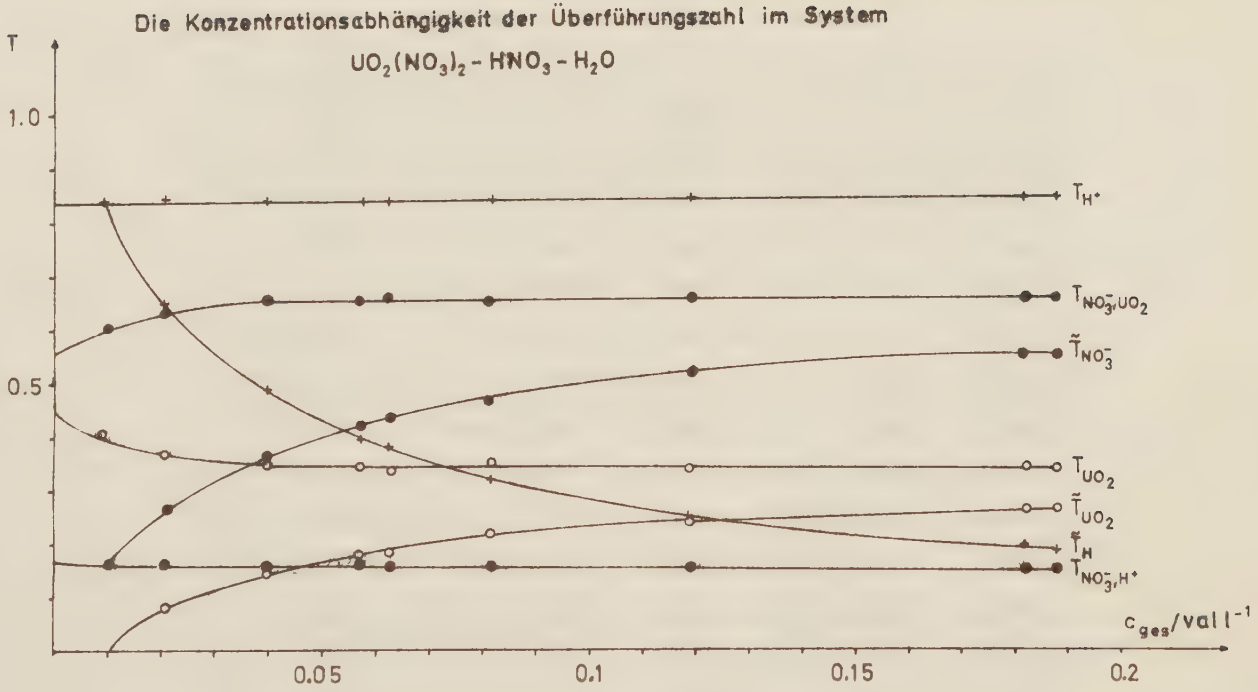

Die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl im System
$UO_2(NO_3)_2 - HNO_3 - H_2O$
T
1.0
0.5
T_{H^+}
$T_{NO_3^-,UO_2}$
$\tilde{T}_{NO_3^-}$
T_{UO_2}
$\tilde{T}_{UO_2}$
$\tilde{T}_H$
$T_{NO_3^-,H^+}$
$c_{ges}/val\,l^{-1}$
0.05
0.1
0.15
0.2

Abb.: 13

10 DIE KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER URANYLKOMPONENTENLEITFÄHIGKEIT

Durch Kombination von Leitfähigkeits- und Überführungszahlmessungen kann die Leitfähigkeit der Uranylkomponente und bei Berücksichtigung von Θ die Leitfähigkeit des Uranylions ermittelt werden(Abb.14).
Der Grenzwert der Ionenleitfähigkeit des UO_2-Ions kann im vorliegenden Fall aus zwei unabhängigen Meßverfahren, den Leitfähigkeits- und den Überführungszahlmessungen, berechnet werden. Mit der Einzelionenleitfähigkeit des Nitrations von (71.46 ± 0.02)$cm^2\ \Omega^{-1}mol^{-1}$[49] läßt sich nach :

$$\Lambda^\circ_{1/2UO_2(NO_3)_2} = \lambda^\circ_{1/2UO_2^{++}} + \lambda^\circ_{NO_3^-} \qquad (10.1)$$

die Einzelionenleitfähigkeit des Uranylions aus der Äquivalentleitfähigkeit des Salzes bei $I \to 0$ errechnen. Es ergibt sich ein Wert von :

$$\lambda^\circ_{1/2UO_2^{2+}} = (57 \pm 1)\ cm^2\ \Omega^{-1}\ mol^{-1}$$

Als weitere Bestimmumgsgleichung kann der folgende Ausdruck dienen :

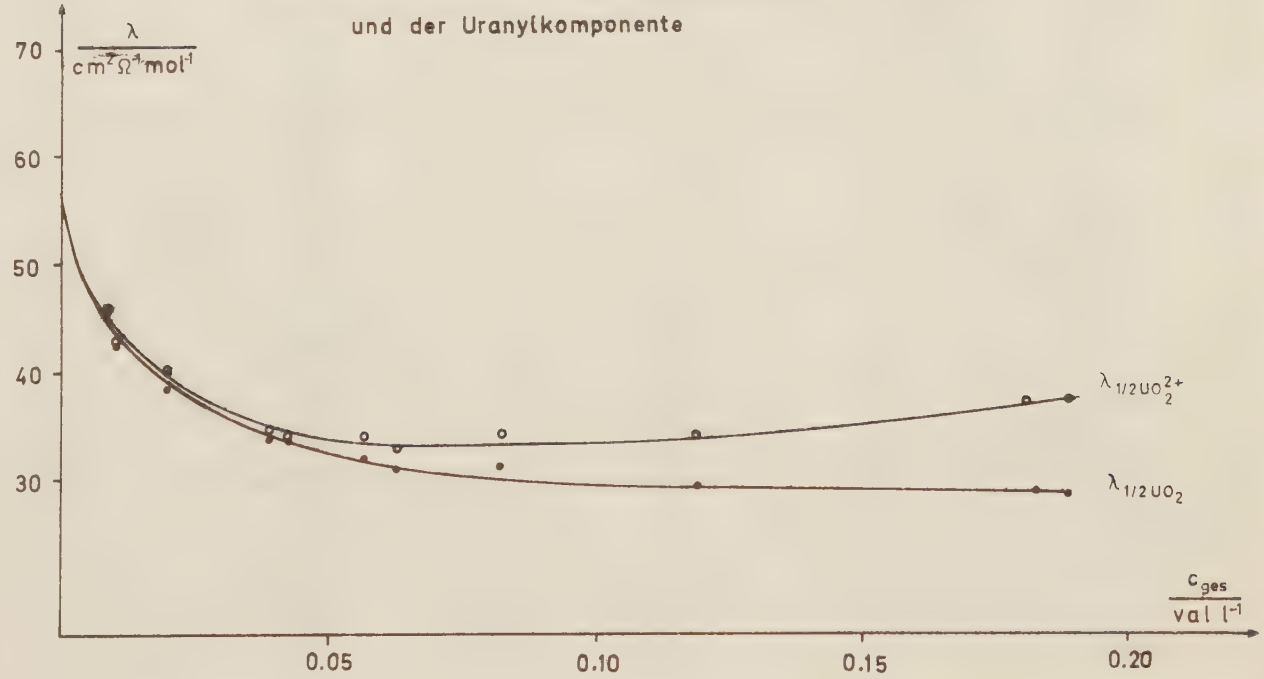
$$T^\circ_{UO_2^{2+}} = \frac{\lambda^\circ_{1/2UO_2^{2+}}}{\Lambda^\circ_{1/2UO_2(NO_3)_2}} \qquad (10.2)$$

Mit Hilfe des aus Überführungszahlmessungen ermittelten $T^\circ_{UO_2^{2+}}$-Wertes erhält man :

$$\lambda^\circ_{1/2UO_2^{2+}} = (57 \pm 2)\ cm^2\ \Omega^{-1}\ mol^{-1}$$

Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit des Uranylions

und der Uranylkomponente



11 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeit der Uranylkomponente zu ermitteln. Dazu waren Leitfähigkeits- und Überführungszahlmessungen erforderlich.
Erhebliche Schwierigkeiten ergaben sich bei der Auswertung des Systems, die einerseits durch Hydrolyse und andererseits durch Unsymmetrie des Elektrolyten bedingt waren. Es war daher unbedingt erforderlich, die Anwendbarkeit der für symmetrische, binäre Elektrolyte gültigen Leitfähigkeitsgleichungen, auf unsymmetrische, binäre Systeme zu überprüfen.

Es wurden wässerige Lösungen von Bariumchlorid und Calciumchlorid ausgewählt und die aus der Literatur erhältlichen Leitfähigkeitsdaten nach Gl.2.45,unter der Vernachlässigung des $J_{3/2}$-Termes, ausgewertet. Wie die Tab.2 zeigt, ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung der berechneten Werte mit der Literatur, so daß das verwendete Rechenprogramm prinzipiell nicht falsch sein kann(siehe Kap.8.1.3). Dieser Sachverhalt kann natürlich kein Beweis für die Anwendbarkeit dieser Gleichung sein, da in der Literatur nach einer ähnlichen Gleichung ausgewertet worden ist. Vielmehr müssen hier die Ionenbeweglichkeiten, die aus einem symmetrischen Elektrolytsystem berechnet wurden und für die bekanntlich die DHO-Theorie gültig ist, herangezogen werden.

Leitfähigkeitsmessungen von Calciumsulfat in Wasser ergaben nach Sh. KATAJAMA[52] einen Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit von $\Lambda°(1/2Ca\ SO_4) = 139.85(cm^2\ \Omega^{-1}mol^{-1})$. Bei einer Ionenleitfähigkeit von 80.02($cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$) für das Chloridion[49] ergibt sich somit analog zu Gl.10.1 ein Wert von $\lambda°(1/2Ca^{2+}) = 59.83(cm^2\ \Omega^{-1}mol^{-1})$.

Dieses Ergebnis stimmt innerhalb der Fehlergrenze von ±1% mit derjenigen Ionenleitfähigkeit überein, die sich aus den Leitfähigkeitsdaten des Calciumchlorids zu $\lambda^{\circ}(1/2Ca^{2+}) = 59.5 \pm 0.6 (cm^2\Omega^{-1}mol^{-1})$ ergibt. Es wurden dabei die im Rahmen dieser Arbeit errechneten Werte zugrunde gelegt.

Dieses Beispiel zeigt deutlich, daß in einem Konzentrationsbereich von $c < 0.1$ die FUOSS-ONSAGER-Gleichung für symmetrische Elektrolyte durchaus auf unsymmetrische 1.2-Elektrolyte anwendbar ist, wenn Aussagen über das Elektrolytverhalten getroffen werden sollen. Für eine Überprüfung der Leitfähigkeitstheorie sind 1.2-Elektrolyte natürlich völlig ungeeignet.
Weitaus größere Schwierigkeiten bereitete die Hydrolyse wässeriger Uranylnitratlösungen, deren Hydrolyseprodukte durch Salpetersäurezusatz zurückgedrängt werden mußten. Für die resultierenden ternären Elektrolytmischungen wurden zwei Näherungslösungen angesetzt, wobei aufgrund des theoretischen Ansatzes die letztere zu den besseren Ergebnissen führen muß.

Wie die Tab.5 zeigt, führt ein Test der Näherungslösungen zu überzeugenden Ergebnissen. Für die Äquivalentleitfähigkeiten bei $I \rightarrow 0$ betragen die Abweichungen zur angeführten Literatur und zu den eigenen Berechnungen im Standardsystem, weniger als ± 0.5%, obwohl hier der Umweg über eine willkürlich gewählte Elektrolytmischung begangen wurde. In Anbetracht der Tatsache, daß bei der Berechnung der Literaturwerte der Assoziationsterm vernachlässigt worden ist, obwohl beide Salze zum Teil assoziiert vorliegen, stimmen die r-Parameter mit den hier durchgeführten Berechnungen gut überein.

Unabhängig von Leitfähigkeitsmessungen erlauben die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Überführungszahlmessungen eine weitere Kontrolle der bisher erhaltenen Ergebnisse, vorausgesetzt, daß zuvor eine Umrechnung der Überführungszahlmeßwerte mit Hilfe der Theorie von van RYSSELBERGHE erfolgte(siehe Kap.10). Leitfähigkeits- und Überführungszahlmessungen führen hier zu identischen Ergebnissen.

Als letzter Beweis für die Richtigkeit des Auswertverfahrens können die Messungen an einem anderen Uranylsystem dienen. W.WITTKE[50] ermittelte im Rahmen des Arbeitskreises eine Einzelionenleitfähigkeit des Uranylions von ebenfalls 57($cm^2\,\Omega^{-1}mol^{-1}$) für das Standardsystem aus perchlorsaurer Lösung.

Es wurde versucht, die Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahl sowohl nach dem direkten- als auch nach dem analytischen MB-Verfahren zu ermitteln. Während das analytische MB-Verfahren keinerlei Schwierigkeiten bereitete, so traten bei dem direkten Verfahren Widersprüche auf, die noch einer weiteren Klärung bedürfen:

1) Mit Hilfe des in Kap.7.2.1 beschriebenen analytischen Verfahrens konnte eine negativ geladene Uranylkomponente nachgewiesen werden. Da negative Nitratokomplexe erst in 6m Salpetersäure bekannt sind[53], ist deren Auftreten in den hier verwendeten, stark verdünnten Lösungen mehr als unwahrscheinlich. Eine Identifizierung dieser Teilchen, die die Anwendung des direkten MB-Verfahrens unmöglich machten, war im Rahmen dieser Arbeit nur durch den Einsatz weiterer analytischer Verfahren durchführbar. Da damit aber der Vorteil des direkten MB-Verrahrens, nämlich die hohe Meßgenauigkeit, verloren gegangen wäre, wurden die Messungen abgebrochen.

2)Aus Tab.10 ist ersichtlich, daß sich die Wasserstoffionenkonzentration der vorauslaufenden, sauren Uranylnitratlösung, weitgehend unabhängig von der ursprünglichen Säurekonzentration, nach der nachlaufenden N-Tetraalkylammoniumsalzlösung einstellt. Dieser Sachverhalt ist nur möglich, wenn Wasserstoffionen die Grenzschicht kontinuierlich überschreiten können, ohne dieselbe zu zerstören.
Die Ergebnisse dieser Messungen stehen im Widerspruch zu neueren, im Arbeitskreis durchgeführten Untersuchungen[47]. Es wurde beobachtet, daß sich nach der Einstellung eines Gleichgewichtes,sämtliche Konzentrationen vor und hinter der Grenzschicht ändern. Für die Untersuchungen wurde ein System gewählt, indem sich die Leitfähigkeiten der in der Mischung vorkommenden Ionenarten nicht allzusehr voneinander unterscheiden. Es gibt dadurch keine so stark dominierende Ionenkomponente, wie es Wasserstoffionen aufgrund der hohen Ionenbeweglichkeit sind. Bei ungefähr gleichen Partnern sollten sich daher Konzentrationsänderungen an der Grenzschicht deutlicher mitteilen, als in dem System, das im Rahmen dieser Arbeit zur Vermessung gelangte. Zur endgültigen Klärung der sich an der Grenzfläche abspielenden Vorgänge dürften jedoch weitere Untersuchungen notwendig sein.

In der Literatur sind Einzelionenleitfähigkeiten aus Leitfähigkeitsmessungen von Uranylsulfat und Uranylfluorid bestimmt worden[54,55]. Die Ergebnisse stehen mit $\lambda^{\circ}(1/2UO_2) = 39 (cm^2\ \Omega^{-1} mol^{-1})$ und $\lambda^{\circ}(1/2UO_2) = 32 (cm^2\ \Omega^{-1} mol^{-1})$ im krassen Gegensatz zu den in dieser Arbeit durch zwei unabhängige Meßverfahren erhaltenen Ergebnis. Die beiden Authoren versuchten zwar das Hydrolyseverhalten durch einen einfachen, aber gewagten Ansatz zu korrigieren, übersahen aber die in der Lösung vorhandene Uranylkomponente.

Dadurch wurden zwar einwandfreie Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt, die Ergebnisse der Messsung aber falsch interpretiert.

12 ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, dringend notwendiges Grundlagenmaterial zur Optimierung der Kernbrennstoffaufarbeitungsverfahren zu liefern. Dazu wurde das Transportverhalten wässeriger und salpetersaurer Uranylnitratlösungen mit Hilfe von Leitfähigkeits- und Überführungszahlmessungen untersucht.

Die praktischen Untersuchungen waren durch stattfindende Hydrolyse sehr erschwert, die einerseits für eine kompliziert aufgebaute Uranylkomponente sorgte und andererseits durch die Reaktion mit dem Lösungsmittel Wasser ein qusai ternäres System erzeugte. Da derartige Elektrolyte mit herkömmlichen Leitfähigkeitstheorien, die nur auf binäre Elektrolyte angewendet werden dürfen, nicht beschreiben werden können, wurde mit Hilfe bekannter Kontrollsysteme wie Cobaltnitrat-Salpetersäure-Wasser und Bariumchlorid-Salzsäure-Wasser, durch Modifikation der Mischungsregel sowie durch Anpassung der Fuoss-Onsager-Gleichung an die Gegebenheiten der Mischung, ein Lösungsverfahren beschrieben.

Nach diesen Gleichungen konnten anschließend die salpetersauren Uranylnitratlösungen ausgewertet werden. Es ergaben sich folgende Ergebnisse :

$$\Lambda^{\circ}_{1/2\,UO_2(NO_3)_2} = (129 \pm 1)\ cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$$

Mit dem Wert des Nitrations[49] von (71.46 ± 0.02) $cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$ ergibt sich der Grenzwert der Ionenleitleitfähigkeit des Uranylions zu :

$$\lambda^{\circ}_{1/2UO_2} = (57 \pm 1)\ cm^2\Omega^{-1}mol^{-1}$$

Der Wert der Assoziationskonstanten von :

$$K_A = (70 \pm 11) \, l^2 \, mol^{-2}$$

deutet auf einen mittelstarken bis starken Elektrolyten hin.
Die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahlen sollte mit Hilfe des MB-Verfahrens erfolgen. Es gelang jedoch nicht ein geeignetes Indikatorion zu finden. Bei der Verwendung von N-Alkylammoniumsalzen, die aufgrund ihrer elektrochemischen Eigenschaften durchaus für diesen Zweck geeignet wären, trat eine Komplexierung des Uranylions auf, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden konnte.
Es wurde deshalb das analytische MB-Verfahren angewendet. Dazu wurde erstmals eine Meßapparatur entwickelt, in der die Elektrolyseprodukte im Anodenraum mit Hilfe einer Schlauchpumpe abgesaugt und gleichzeitig durch frischen Elektrolyten ersetzt wurden.
Die Extrapolation der mit Hilfe der RYSSELBERGHE'schen Theorie auf das Standartsystem Wasser umgerechneten Meßwerte auf die Ionenstärke $I \rightarrow 0$, ergab für den Grenzwert der Überführungszahl einen Wert von :

$$T^{\circ} = 0.445 \pm 0.009$$

Unter Verwendung des aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Λ°-Wertes ergibt sich für die Einzelionenleitfähigkeit bei $I \rightarrow 0$ ein Wert von :

$$\lambda^{\circ}_{1/2\,UO_2} = (57 \pm 2) \, cm^2 \, \Omega^{-1} mol^{-1}$$

Somit führten Leitfähigkeits- ind Überführungszahlmessungen unabhängig von einander innerhalb der Fehlergrenzen zum gleichen Ergebnis.

LITERATURVERZEICHNIS

1 P. DEBYE, E. HÜCKEL
Physik. Z. 24(1923) 125

2 L. ONSAGER
Physik. Z. 28(1927) 277

3 R.A. ROBINSON, R.H. STOKES
Electrolyte Solutions,Butterworths,London(1959)
rev.(1970) 140

4 R.M. FUOSS, L. ONSAGER
J. Phys. Chem. 61(1957) 668

5 E. PITTS
Proc. Roy. Soc.(London), 217(1953) 43

6 R. FERNANDEZ-PRINI, J.E. PRUE
Z. physik. Chem. 228(1965) 373

7 D.S. BERNS, R.M. FUOSS
J. Amer. chem. Soc. 82(1960) 5585

8 R.M. FUOSS, K.L. HSIA
Proc. nat. Acad. Sci. USA 57(1967) 1550

9 J. BARTHEL, J.C.JUSTICE, R. WACHTER
Z. physik. Chem. N.F. 84(1973) 100

10 E.RENARD, J.C. JUSTICE
J. Solution Chem. 3(1974) 633

11 D.F. EVANS, J.A. NADAS, M.A. MATESICH
J. physic. Chem. 75(1971) 1708

12 J. BARTHEL
Angew. Chem. 80(1968) 257

13 N.B. BJERRUM
Kgl. Danske Vidensk. Selsk.,Mat.-fysike Meda
7, No 9(1926)

14 H.BRAUNER
Diplomarbeit, FU Berlin(1971)

15 A.WITTHUHN
Diplomarbeit, FU Berlin(1972)

16 H.BISCHOFF
Diplomarbeit, FU Berlin(1971)

17 D.A.MAC INNES
J.Amer.chem.Soc. 73(1933)990

18 R.A.ROBERT,E.L.KING
J.Amer.chem.Soc. 73(1951) 517

19 G.MARX
Habilitationsschrift,FU Berlin(1969)

20 D.A.MAC INNES
J.Amer.chem.Soc. 47(1925) 1922

21 P.van RYSSELBERGHE
J.Amer.chem.Soc. 55(1933) 990

22 P.van RYSSELBERGHE
J.Amer.chem.Soc. 56(1934) 1435

23 J.W.MAC BAIN,P.van RYSSELBERGHE
J.Amer.chem.Soc. 49(1927) 1493

24 R.J.SCHNEIDER,S.A.BRALEY
J.Amer.chem.Soc. 45(1923) 1121

25 R.L.KAY,G.A.VIDULICH,A.FRATIELLO
Chem.Instrum. 1(1969) 361

26 L.S.LEVITT
Electrochimica 21(1976) 239

27 L.FISCHER,G.MARX
Naturwissenschaften 49(1962) 606

28 G.MARX,L.FISCHER,W.SCHULZE
Radiochim.Acta 2(1963) 2

29 G.MARX, L.FISCHER,W.SCHULZE
Z.physik.Chem.N.F. 41(1969) 315

30 W.SCHULZE,M.HORNIG,G.MARX
Z.physik.Chem.N.F. 53(1967) 1

31 G.MARX,W.RIEDEL,J.VEHLOW
Ber.Bunsenges.physik.Chem. 73(1969) 74

32 F.A.COTTON,G.WILKINSON
Anorganische Chemie,Verlag Chemie,Weinheim/
Bergstr.(1958)

33 E.H.P.CORDFUNKE
The Chemistry of Uranium,Elsevier
Publishing Company(1969)

34 C.F.BAES,J.MEYER
Inorgan.Chem. 1(1962) 780

35 Strahlenschutzverordnung(StrlSchV)vom 13.10.76

36 D.A.MAC INNES,I.A.COWPERTHWAITE
J.Amer.chem.Soc. 49(1927) 1710

37 D.HENTSCHEL
Dissertation,FU Berlin, 1973

38 K.MOTOJIMA,K.IZAWA
Analyt.Chem. 36(1964) 733

39 E.HARDTWIG
Fehler und Ausgleichsrechnung,BI Hochschul-
taschenbücher,Mannheim(1968)

40 B.NOBLE
Numerisches Rechnen,BI Hochschultaschen-
bücher,Mannheim(1966)

41 T.L.BROADWATER,D.F.EVANS
J.Sol.Chem. 3(1974) 757

42 T.SHEDLOVSKY,A.S.BROWN
J.Amer.chem.Soc. 56(1934) 1066

43 J.C.BENSON,A.R.GORDON
J.phys.Chem. 13(1965) 470

44 J.LANGE
Z.physik.Chem. 188A(1941) 284

45 J.BERNDT
Dissertation,FU Berlin(1977)

46 P.D.BROWN,W.B.BUNGER,W.L.MARSHALL,C.H.SECOY
J.Amer.chem.Soc. 76(1954) 5080

47 G.MARX,U.RAU
Veröffentlichung in Vorbereitung

48 R.HAASE,P.F.SAUERMANN,K.H.DUECKER
Z.physik.Chem.N.F. 46(1965) 129

49 LANDOLT-BÖRNSTEIN
Zahlenwerte und Funktionen aus der Physik,Chemie,Astronomie,Geophysik und Technik,6.Auflage (1960),2.Band,7.Teil

50 W.-D.WITTKE
Diplomarbeit,FU Berlin(1976)

51 J.BARTHEL
Ionen in nichtwäßrigen Lösungen,Fortschritte der Physikalischen Chemie Bd. 10,Steinkopff Verlag,Darmstadt(1976)

52 SH.KATAJAMA
J.Sol.Chem. 5,No.4(1976) 241

53 J.J.KATZ,G.T.SEABORG
The Chemistry of the Actinide Elements,Methuen u. Co.Ltd.,London(1957)

54,55 R.D.BROWN,W.B.BUNGER,W.L.MARSHALL,C.H.SECOY
J.Amer.chem.Soc. 76(1954) 1532, ibid 76(1954) 1580

56 G.MARX,H.BISCHOFF
8 th Radiochem.Conference,Marianske Lazne(CSSR)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Forschungsgruppe Radiochemie des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Dr. G.Marx möchte ich meinen besonderen Dank für die Themenstellung, für die intensive Betreuung der Arbeit sowie für seine ständige Bereitschaft zu Diskussionen beim Auftreten von Schwierigkeiten aussprechen.

Herrn Prof. Dr. W.Schulze gilt mein Dank für die kritische Durchsicht der Arbeit.

LEBENSLAUF

30.11.1941	geboren als Sohn des ltd.Regierungsdirektors Dr. Karl Bischoff und seiner Ehefrau Christine, geb. Nissen, in Tinglev (Dänemark)
1948-1954	Besuch der Grundschulen in Friedrichsgabe/Kr.Pinneberg, Harksheide bei Hamburg und Berlin-Zehlendorf
1954-1959	Besuch der Oberschule Wissenschaftlichen Zweiges Droste-Hülshoff-Schule in Berlin-Zehlendorf
1959-1962	Ausbildung als Chemotechniker an der Chemieschule Dr. Lüders
1962-1964	Tätigkeit als Chemotechniker an der FU-Berlin und in der keramischen Industrie. Vorbereitung auf das Abitur in der priv. Abendschule Dr. Fackelmann
1964	Abitur Beginn des Chemiestudiums an der Freien Universität Berlin
1967	Diplomvorprüfung
1971	Diplomhauptprüfung Abschluß der Diplomarbeit 'Ermittlung des Elektrolytcharakters von KJ in wasserfreiem Äthanol sowie die Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Kalium- und Jodionenkomponente in äthanolischer Lösung mit Hilfe von Radioisotopen' in der Forschungsgruppe Radiochemie des Inst. für Anorgan. Chemie der FU Berlin bei Herrn Prof.Dr.G. Marx Beginn der Dissertation am selben Ort unter der Anleitung von Herrn Prof.Dr. G. Marx

1971	Wissenschaftlicher Assistent am Inst. für Anorganische Chemie der FU Berlin
1972	Heirat
1974	Ernennung zum Universitätsrat